

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS CACHOEIRA DO SUL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Arthur da Silva Klusener

**BORRA DE CAFÉ COMO BIOMASSA PARA PRODUÇÃO
ENERGÉTICA**

Cachoeira do Sul, RS
2021

Arthur da Silva Klusener

BORRA DE CAFÉ COMO BIOMASSA PARA PRODUÇÃO ENERGÉTICA

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Leone Zabot

Cachoeira do Sul, RS
2021

Arthur da Silva Klusener

BORRA DE CAFÉ COMO BIOMASSA PARA PRODUÇÃO ENERGÉTICA

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Aprovado em 03 de fevereiro de 2021:

Prof. Dr. Giovani Leone Zobot
(Presidente/Orientador) – UFSM

Prof.^a Dr.^a Mariana Vieira Coronas
Membro – UFSM

Prof. Dr. Charles Rech
Membro – UFSM

Cachoeira do Sul, RS
2021

DEDICATÓRIA

A Deus, por ter concedido a mim saúde, paz e idoneidade física e mental ao longo de minha jornada;

À minha namorada Brendha, pela paciência, incentivo e amor que teve comigo até aqui;

Aos meus irmãos da Ordem DeMolay, especialmente aos membros do Capítulo Cachoeira nº 821, por trabalharem, junto a mim, em prol de um mundo melhor para todos os cidadãos;

A todos os professores, colegas e amigos com quem tive o prazer de conviver e aprender em toda minha trajetória estudantil e acadêmica;

Aos amigos, colegas e alunos do Colégio Marista Roque, que através do DEAC, tive a oportunidade de compartilhar momentos muito especiais;

E, finalmente, a meus pais, por todo apoio e, principalmente, por sentirem orgulho de mim.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Giovani Zabet pela orientação e colaboração em todo o projeto;

Aos membros da banca avaliadora, professores Dr. Charles Rech e Dr.^a Mariana Coronas;

À minha amiga Manuela Ferreira, pelo apoio incondicional concedido na fundamentação química deste trabalho;

E, por fim, aos colegas do LAPE (*Laboratory of Agroindustrial Processes Engineering*), da UFSM-CS, em especial Estêvão, Victória, Jefferson, Jessica, Marília, Lhaís e Eduarda por toda ajuda e apoio concedidos ao longo deste projeto.

*“O pessimista vê dificuldade em cada oportunidade;
o otimista vê oportunidade em cada dificuldade”*

(Winston Churchill)

RESUMO

BORRA DE CAFÉ COMO BIOMASSA PARA PRODUÇÃO ENERGÉTICA

AUTOR: Arthur da Silva Klusener
ORIENTADOR: Giovani Leone Zabot

Em face da necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para geração de energia, têm surgido propostas que visam a adoção de biomassas alternativas para tal finalidade. No presente trabalho, é proposta a utilização da borra de café, um rejeito urbano doméstico geralmente descartado, para produção de biocombustíveis e geração de energia. Foram discutidos, inicialmente, os principais fatos inerentes aos biocombustíveis, a contribuição da biomassa na matriz energética brasileira, a caracterização da borra de café e as principais tecnologias empregadas na produção de biodiesel, bioetanol e energia elétrica. Uma rota metodológica foi criada e conduziu o andamento do trabalho. Os teores de umidade encontrados na borra de café variaram entre 66,47% a 75,59% ($\pm 0,42\%$). Na extração de óleo, quatro diferentes métodos foram comparados: CO₂ supercrítico, Soxhlet, centrifugação com éter etílico e centrifugação com hexano. Tais métodos permitiram obter teores mássicos de óleo entre 6,67% ($\pm 0,38\%$) a 23,85% ($\pm 1,85\%$). Na produção de biodiesel, foram realizados testes com óleo de cozinha (soja) a fim de aprimorar o processo, verificando-se que a melhor razão molar álcool:óleo foi de 9:1, usando KOH como catalisador, em tempo de 1 h. A proporção biodiesel/glicerina média resultante da transesterificação de óleo da borra foi de 73,2% / 26,8%. A massa seca residual foi submetida à hidrólise subcrítica, visando a obtenção de açúcares fermentescíveis, utilizando-se diferentes parâmetros, e obtendo-se valores de teor de açúcar entre 0,017 a 0,064 (g açúcar / g borra). Dados coletados na bibliografia indicaram um PCS da borra entre 19,5 e 19,9 MJ/kg. Com este parâmetro, uma usina termelétrica foi dimensionada, observando-se a possibilidade de geração de 8,26 MW a partir da queima de 2 kg/s de borra de café seca. Simultaneamente, foram feitos os balanços energéticos dos principais processos deste trabalho. Os resultados encontrados permitem confirmar a possibilidade de geração de energia a partir da borra de café, introduzindo esta biomassa como uma alternativa futura de implantação na matriz energética brasileira.

Palavras-chave: Meio Ambiente. Borra de Café. Resíduo. Energia. Biocombustíveis.

ABSTRACT

COFFEE GROUNDS AS BIOMASS FOR ENERGY PRODUCTION

AUTHOR: Arthur da Silva Klusener

ADVISOR: Giovani Leone Zabot

Novel purposes have been emerged aiming to adopt alternative biomasses for energy generation. In this work, the utilization of coffee grounds, a domestic urban reject, is proposed for biofuels production and energy generation. The main facts related to biofuels, the biomass contribution for Brazilian energy matrix, the characterization of the coffee grounds, and the main technologies used in the production of biodiesel, bioethanol and electric energy, were discussed. A methodological route was designed and conducted. The moisture content in the coffee grounds varied from 69.02% to 74.68% ($\pm 0.42\%$). Four different methods were compared for oil content extraction: supercritical CO₂, Soxhlet, centrifugation with ethyl ether, and centrifugation with n-hexane. These methods permitted to obtain oil content (mass basis) from 6.67% ($\pm 0.38\%$) to 23.85% ($\pm 1.85\%$). In biodiesel production, some preliminary tests were made with cooking oil (soy oil) in order to improve the process, verifying that the ideal molar proportion alcohol:oil was 9:1, using KOH as catalysator, for 1 hour. The average proportion biodiesel/glycerine from the transesterification of coffee grounds oil was 73.2% / 26.8%. The dry residual mass was submitted to a subcritical hydrolysis process, with different parameters, resulting in fermentable sugars, in concentration between 0.017 and 0.064 (grams of sugar / grams of coffee grounds). A thermoelectrical plant was designed with bibliography data, resulting in the possibility of generation of 8.26 MW by a 2 kg/s dried coffee grounds mass flow in a boiler. Simultaneously, the energy balance of the main processes was made. The results confirm the possibility of energy generation from coffee grounds, introducing this biomass as a future alternative in the Brazilian energetic matrix.

Keywords: Environment. Coffee Grounds. Residue. Energy. Biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação nas emissões de gases de biodiesel	18
Figura 2 – Matriz Energética Mundial (2018).....	21
Figura 3 – Matriz Energética Brasileira (2019).....	22
Figura 4 – Reação química de transesterificação	24
Figura 5 – Produção industrial de biodiesel	26
Figura 6 – Aparato experimental para hidrólise de água subcrítica	28
Figura 7 – Ciclo Rankine simplificado ideal	29
Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental adotado.....	30
Figura 9 – Amostras submetidas ao processo de secagem	31
Figura 10 – Fluxograma da extração com CO ₂ supercrítico	32
Figura 11 – Aparato experimental de extração com CO ₂ supercrítico	33
Figura 12 – Extração com CO ₂ supercrítico.....	34
Figura 13 – Extração Soxhlet	35
Figura 14 – Fluido sobrenadante resultante da centrifugação com éter etílico	36
Figura 15 – Fluido sobrenadante resultante da centrifugação com hexano.....	37
Figura 16 – Reação de transesterificação de óleo de soja a 60°C e 150 rpm	38
Figura 17 – Fases geradas pela reação de transesterificação de óleo de soja.....	39
Figura 18 – Fluxograma da hidrólise de água subcrítica.....	40
Figura 19 – Bancada experimental para hidrólise subcrítica.....	42
Figura 20 – Amostras submetidas à análise DNS.....	42
Figura 21 – Volume de controle do processo de secagem	43
Figura 22 – Curvas de secagem das 10 primeiras amostras (mesmo lote).....	44
Figura 23 – Curvas cinéticas de extração com CO ₂ supercrítico a 35 MPa e 40°C usando-se 18g de borra de café como biomassa inicial de extração	47
Figura 24 – Curvas de rendimento pontual de extração com CO ₂ supercrítico a 35 MPa e 40°C	48
Figura 25 – Resultados percentuais da extração Soxhlet	49
Figura 26 – Volume de controle dos processos de extração de óleo via centrifugação	49
Figura 27 – Resultados percentuais da reação de transesterificação de óleo de soja com razão molar álcool:óleo de 9:1	51

Figura 28 - Resultados percentuais da reação de transesterificação de óleo de soja com razão molar álcool:óleo de 18:1	52
Figura 29 – Amostras de glicerina e biodiesel resultantes da reação de transesterificação de óleo de soja.....	52
Figura 30 – Produtos da transesterificação de óleo da borra de café	53
Figura 31 – Resultados percentuais da transesterificação de óleo da borra de café.....	54
Figura 32 – Simulação do ciclo Rankine para geração de energia elétrica	55
Figura 33 – Fluxograma com os principais produtos do processo (para 1000 kg de borra de café úmida).....	57

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Caracterização da borra de café.....	23
Quadro 2 – Materiais e métodos das reações de transesterificação realizadas.....	25
Quadro 3 – Massa molar de óleo da borra de café reportada pela bibliografia.....	38
Quadro 4 – Balanços de massa e energia da hidrólise subcrítica	41
Quadro 5 – Balanços de massa e energia do processo de extração com CO ₂ supercrítico	45
Quadro 6 – Balanços de energia para o ciclo Rankine	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Emissões em função da variação do teor de etanol misturado à gasolina (22%=100)	19
Tabela 2 – Teor de umidade removido das amostras	44
Tabela 3 – Teores de óleo obtidos pelo método de extração com CO ₂ supercrítico	46
Tabela 4 – Teores de óleo (lipídios totais) obtidos via extração Soxhlet.....	48
Tabela 5 – Teores de óleo obtidos via centrifugação com éter etílico	50
Tabela 6 – Teores de óleo obtidos via centrifugação com hexano.....	50
Tabela 7 – Resultados obtidos na transesterificação de óleo de soja usando KOH como catalisador.....	51
Tabela 8 – Resultados obtidos na transesterificação de óleo da borra de café usando KOH como catalisador.....	53
Tabela 9 – Resultados encontrados para amostras submetidas à hidrólise.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
M_{borra}	Massa de borra de café úmida	kg
M_{seca}	Massa de borra de café seca	kg
M_{vapor}	Massa de vapor d'água removida na secagem	kg
$M_{óleo}$	Massa de óleo da biomassa	kg
$M_{residual}$	Massa residual seca pós extração de óleo	kg
$M_{açúcares}$	Massa total de açúcares resultantes da hidrólise	kg
M_{resto}	Massa residual seca pós hidrólise	kg
C_{Pborra}	Capacidade calorífica da borra de café	kJ/kg°C
C_{Pvapor}	Capacidade calorífica do vapor d'água	kJ/kg°C
Q_{sec}	Calor inserido no processo de secagem	kJ
\dot{m}_{CO_2}	Vazão mássica de CO ₂ na extração de óleo	mL/min
$\dot{m}_{água}$	Vazão mássica de água na hidrólise	mL/min
\dot{m}_{fluido}	Vazão mássica do fluido de trabalho no ciclo Rankine	kg/s
\dot{m}_{comb}	Vazão mássica de combustível no ciclo Rankine	kg/s
\dot{m}_i	Vazão mássica em pontos locais de corrente	kg/s
\hat{H}_i	Entalpia específica dos fluidos de trabalho	kJ/kg
\dot{W}_b	Trabalho da bomba no ciclo Rankine	kW
\dot{W}_t	Trabalho da turbina no ciclo Rankine	kW
\dot{W}_{centr}	Trabalho de centrifugação	kW
PCS_{comb}	Poder calorífico superior do combustível	kJ/kg
η_{cald}	Eficiência da caldeira no ciclo Rankine	[Adimensional]
η_t	Eficiência da turbina no ciclo Rankine	[Adimensional]
η_b	Eficiência da bomba no ciclo Rankine	[Adimensional]
\dot{Q}_{cald}	Calor inserido na caldeira no ciclo Rankine	kW
\dot{Q}_{cond}	Calor removido pelo condensador no ciclo Rankine	kW

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2	JUSTIFICATIVA	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	BIOMASSA PARA ENERGIA	21
3.2	BORRA DE CAFÉ	22
3.2.1	CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ	23
3.3	O BIODIESEL	24
3.3.1	GLICERINA RESULTANTE	26
3.4	ETANOL DE 2ª GERAÇÃO	27
3.5	ENERGIA ELÉTRICA PRODUZIDA POR CICLO DE POTÊNCIA A VAPOR	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	METODOLOGIA ADOTADA	30
4.2	SECAGEM	30
4.3	EXTRAÇÃO DE ÓLEO	31
4.3.1	EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO	31
4.3.2	EXTRAÇÃO SOXHLET	34
4.3.3	EXTRAÇÃO VIA CENTRIFUGAÇÃO COM ÉTER ETÍLICO	35
4.3.4	EXTRAÇÃO VIA CENTRIFUGAÇÃO COM HEXANO	36
4.4	PRODUÇÃO DO BIODIESEL	37
4.5	AVALIAÇÃO DA MASSA SECA RESULTANTE	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	SECAGEM	43
5.2	EXTRAÇÃO DE ÓLEO	45
5.3	TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA	51
5.4	TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ	53
5.5	HIDRÓLISE SUBCRÍTICA	54
5.6	PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	55
6	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

A partir do surgimento do *Homo sapiens*, há cerca de 200 mil anos atrás, a população mundial levou cerca de 190 mil anos para chegar à marca de 1 milhão de pessoas. Uma vez atingida essa marca, com o advento da revolução agrícola e o avanço das cidades, há 8 mil anos atrás a humanidade chegou à marca de 5 milhões de habitantes. Em 1800, com a Revolução Industrial, a população mundial chegou, enfim, à marca de 1 bilhão de habitantes. De lá pra cá, em pouco mais de 200 anos atingiu-se a incrível marca de 7 bilhões de pessoas. Estima-se que no ano de 2100 cerca de 11 bilhões de pessoas lutem por seu espaço na Terra (ECODEBATE, 2017). Caso o crescimento exponencial da população seja prosseguido nos próximos anos, um grave problema (já existente) irá se acentuar: o êxodo rural e a concentração de pessoas nas cidades. Com o avanço irremediável e incontrolado da mecanização agrícola, cada vez é exigido um menor número de trabalhadores no campo, ao passo em que as cidades, onde se concentram majoritariamente dois setores da economia (secundário – sistema industrial e terciário – comércio e serviços), concentrarão cada vez mais pessoas. Estudos indicam que, em 2050, até 75% da população mundial estará sitiada dentro das cidades (ONU News, 2019).

Por um lado, este cenário favorece a produção agrícola, devido a uma maior oferta de espaço no campo e o emprego de tecnologias visando maior produtividade de alimentos. Por outro lado, associada a esta “espécie humana urbana”, está a energia consumida por ela manifestada de inúmeras maneiras: transporte, produção de alimentos, iluminação, conforto residencial, força de trabalho, entre outros. Não obstante, é justamente dentro das cidades onde ocorre o maior consumo energético, onde os veículos de transporte de passageiros e mercadorias correspondem a um terço deste dispêndio (CORTEZ et al, 2014). Nestes, a fonte energética utilizada são os combustíveis fósseis, como o petróleo, cuja queima gera gases de efeito estufa, que contribuem para o aquecimento global. Com o aumento da população e com o crescente número de veículos nas cidades, tudo indica que as previsões de aumento médio da temperatura na Terra sejam comprovadas. Para tentar amenizar tal situação, nações do mundo têm unido forças para buscar soluções para o problema, sendo a principal delas o uso de fontes renováveis de energia, definidas como aquelas provindas de recursos naturais naturalmente reabastecidos (e, portanto, inesgotáveis, diferentemente dos combustíveis fósseis). Como proposta direta de substituição aos combustíveis fósseis, o uso de biocombustíveis vem ganhando mais espaço em nível mundial. Os biocombustíveis englobam grande quantidade de matérias-primas, tecnologias de conversão e usos finais, podendo ser utilizados tanto isoladamente quanto misturados a combustíveis convencionais.

Neste contexto, outro ponto a ser analisado diz respeito ao café, cuja planta (cafeeiro) é originária da Etiópia e foi trazida ao Brasil em 1727, tem o Brasil como o seu maior produtor, figurando também como o segundo maior consumidor do mundo, perdendo apenas para os Estados Unidos (EMBRAPA, 2020). A safra mundial de 2018-2019 atingiu a marca de 174,5 milhões de sacas, dos quais 61,6 milhões (35,3%) foram produzidas em nosso país (EMBRAPA, 2019). A maior concentração produtiva localiza-se no Sudeste, onde Minas Gerais assume o topo como maior estado produtor nacional (FERREIRA e SANTOS, 2019). O que leva o país tropical a este patamar é um conjunto de fatores, dos quais destacam-se as condições climáticas, elevada insolação, solos altamente favoráveis, e a extensão territorial, que favorece a segurança energética e alimentar. Ligada a esta grande produção e ao elevado consumo, tem-se a borra de café, que resulta após o preparo da bebida, e que costuma ser descartada pelos consumidores.

Pensando nisso, na crise energética mundial e na minimização dos efeitos do aquecimento global, este projeto apresenta uma proposta de reaproveitamento da borra de café para geração energética, utilizando-a como biomassa para produção de biodiesel e na avaliação desta matéria-prima para outros fins, como geração de energia elétrica, produção de etanol de segunda geração e reaproveitamento dos demais subprodutos.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo geral analisar a potencialidade de geração energética a partir da borra de café, um resíduo doméstico costumeiramente descartado.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este projeto apresenta como objetivos específicos:

- Realizar a extração do óleo essencial da borra de café, comparando diferentes métodos;
- Produzir biodiesel através da reação de transesterificação a partir do óleo da borra de café;
- Analisar a massa seca resultante do processo para utilização como biomassa, para geração de energia elétrica e para produção de etanol de 2ª geração ou biogás;
- Realizar uma avaliação energética dos principais processos, através de balanços de massa e energia.

2 JUSTIFICATIVA

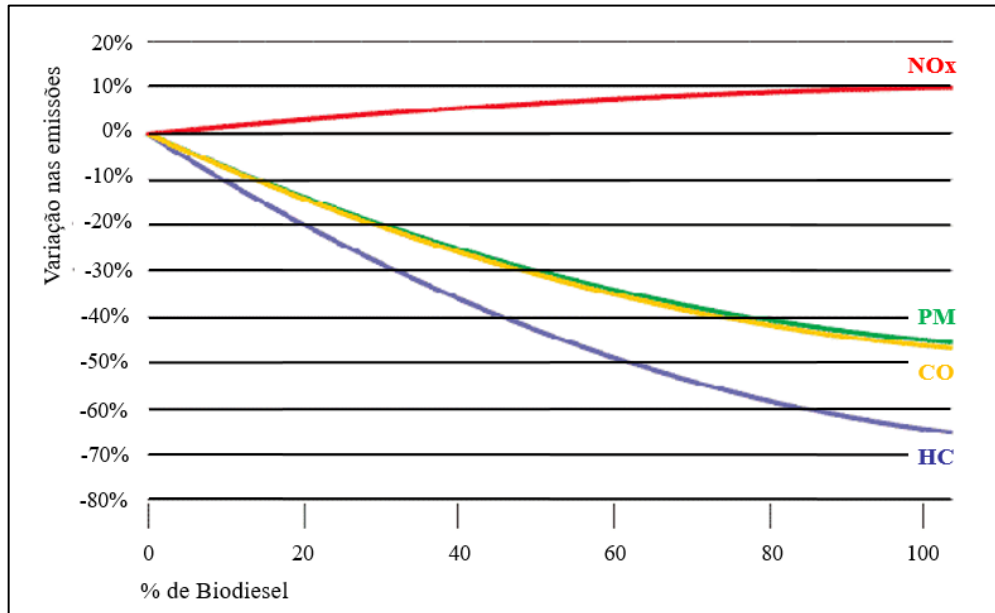
A borra de café, que sobra após o preparo da bebida, é geralmente descartada pela população. Segundo estimado pela Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), cerca de 2 mil toneladas de borra são descartadas todos os anos. Entretanto, a mesma poderia ser reaproveitada de diversas maneiras: para produção de biogás, como biomassa para geração de energia elétrica e aquecimento residencial, como fertilizantes naturais (devido a sua concentração de potássio e material orgânico), ou ainda como matéria-prima para produção de biocombustíveis. Neste último caso, uma proposta viável de utilização é a produção de biodiesel a partir do óleo essencial da borra de café. O principal motivo pelo qual o óleo é transformado em biodiesel (e não outro biocombustível) é a sua viscosidade cinemática. Além disso, a massa seca resultante pode ser também reaproveitada, de duas maneiras: na produção de etanol de 2ª geração, devido à dissociação do material lignocelulósico; ou ainda na geração de energia elétrica, em um processo de expansão em turbina, utilizando o vapor gerado na queima do material seco.

A utilização de biomassa como fonte energética, como proposta neste projeto de pesquisa, justifica-se como uma necessidade de implementação de políticas globais de redução da poluição, uma vez que a queima de combustíveis fósseis causa o aquecimento global. O uso de biomassa para esta finalidade é favorecido devido ao encarecimento natural nos preços de petróleo, justificado pelo esgotamento das reservas de fácil exploração, extração de reservas de grande dificuldade de exploração e por tributos punitivos (CASTRO et al, 2010). Além disso, o investimento público e privado pode também ser uma ferramenta para crescimento desta tecnologia.

No que diz respeito às emissões de gases, o biodiesel torna-se muito mais viável ambientalmente. Quando comparado ao diesel, a queima de biodiesel: não exige alterações nos motores; reduz em quase 100% a emissão de SO₂, por ser de origem vegetal; reduz consideravelmente as emissões de CO e diminui a quantidade de hidrocarbonetos queimados, pois suas moléculas de oxigênio favorecem a combustão completa; reduz entre 35% a 45% o material particulado; o CO₂ emitido permanece no ciclo fechado do carbono (ALMEIDA e SPAGARINO, 2012). Esta permanência se dá por uma fixação recente do carbono, capturado pelas biomassas que são convertidas em biocombustíveis. A combustão destes biocombustíveis, portanto, irá gerar determinadas quantidades de dióxido de carbono que já existiam na atmosfera antes da conversão, e que são usadas na produção de oxigênio através da fotossíntese.

A Figura 1 relaciona a redução na emissão de gases de efeito estufa de acordo com a porcentagem de biodiesel na mistura de combustível, onde HC representa hidrocarbonetos, PM refere-se ao material particulado, CO ao monóxido de carbono e NOx aos óxidos de nitrogênio.

Figura 1 – Variação nas emissões de gases de biodiesel



Fonte: BiodieselBR, 2006.

Em outra análise, o etanol de 2ª geração apresenta vantagens ambientais e econômicas, uma vez que se trata de um biocombustível produzido a partir da lignocelulose, presente em resíduos de origem vegetal. Portanto, é também uma alternativa para o uso energético da biomassa.

No Brasil, a principal matéria-prima utilizada na produção de etanol é a cana-de-açúcar, que serve como referência para a maior parte dos estudos direcionados sobre este biocombustível. Segundo apontado pela UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar), o consumo de etanol reduz as emissões de gases de efeito estufa em 535 milhões de toneladas de carbono equivalente, o que significa uma redução de 90% nas emissões quando comparado à gasolina. Além disso, o uso de etanol como combustível reduz em mais de 90% a emissão de outros poluentes, tais como óxidos de enxofre, material particulado e hidrocarbonetos (UNICA, 2019). Por outro lado, a combustão do bioetanol emite maior proporção de óxidos de nitrogênio (NOx), o que pode ser corrigido com um bom dimensionamento do motor. A Tabela 1 mostra a relação entre a proporção etanol/gasolina e a emissão (em termos de quantidade de partículas geradas) dos principais gases poluentes. A tabela mostra que a diminuição da quantidade de

etanol misturado com a gasolina pura acarreta em um aumento de CO (monóxido de carbono) e hidrocarbonetos.

Tabela 1 – Emissões em função da variação do teor de etanol misturado à gasolina (22%=100)

	Porcentagem de etanol			
	22%	18%	12%	0%
CO	100	120	150	200-450
HC	100	105	110	140
NOx	100	95	80	60

* CO = Monóxido de Carbono; HC = Hidrocarbonetos; NOx = Óxidos de Nitrogênio

Fonte: adaptado de CETESB, 2000.

Num outro ponto a ser destacado, dentre as possibilidades de uso da biomassa na matriz energética nacional, tem-se a geração de energia elétrica. Dentre as rotas tecnológicas utilizadas para este fim, tem-se a combustão direta, que consiste no fornecimento de oxigênio na matéria para combustão completa do combustível, gerando como produtos o combustível a alta temperatura e calor. Este último é então fornecido no aquecimento de água, gerando vapor, usado na movimentação das pás de turbinas que produzem energia elétrica através de geradores elétricos acoplados (PRETO e MORTOZA, 2010). Neste caso, a borra de café poderia ser misturada a resíduos agrícolas ou florestais, em especial lenha ou carvão, para fabricação de paletes combustíveis. O que viabiliza este procedimento é a composição molecular das matérias-primas, que são semelhantes, basicamente compostas por celulose e lignina. Embora o poder calorífico seja um parâmetro utilizado no dimensionamento das máquinas térmicas para este fim, cabe destacar que o fenômeno da combustão só ocorre na presença de oxigênio, usado em massa muito maior que o do combustível. Além disso, dependendo da proporção em que for utilizada, a borra poderá contribuir consideravelmente para a redução do desmatamento de florestas, uma vez que diminuirá a dependência da lenha.

Quando comparada a outras biomassas, também utilizadas por usinas termelétricas, a borra de café apresenta vantagem devido ao seu Poder Calorífico Superior (PCS). No estudo de CALDEIRA (2015), a borra de café, em base seca, apresenta um PCS entre 19,5 e 19,9 MJ/kg. Para outras biomassas, o autor referencia: 15,96 MJ/kg (casca de arroz); 17,66 MJ/kg (vagem de feijão); 17,97 MJ/kg (madeira); 17,90 MJ/kg (bagaço de cana-de-açúcar); 19,32 MJ/kg (palha de milho).

Atualmente, nas usinas termelétricas, que realizam o processo citado, a principal matéria-prima utilizada é o carvão mineral. Assim como o petróleo, trata-se de um combustível fóssil altamente poluente. A combustão direta do carvão mineral produz efluentes tóxicos, como mercúrio, vanádio, cádmio, arsênio e chumbo, além de liberar dióxido de carbono que, como já citado, contribui para o aquecimento global. Neste caso, a biomassa serviria para a diversificação da matriz energética nacional e internacional, reduzindo, por conseguinte, a dependência dos combustíveis fósseis e oferecendo vantagens ambientais (PRETO e MORTOZA, 2010).

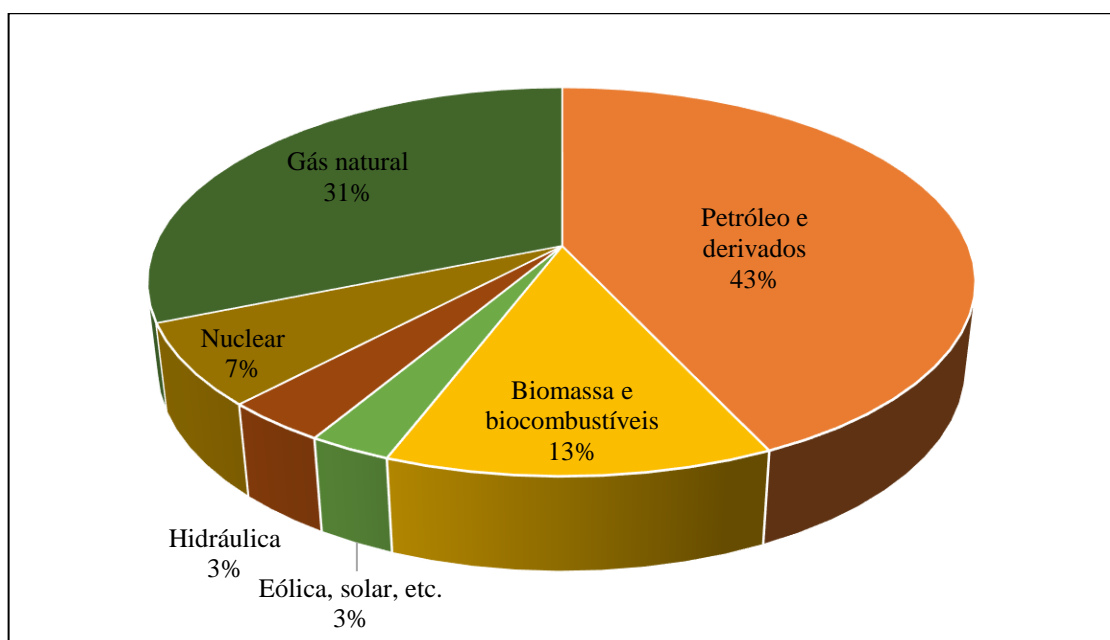
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA PARA ENERGIA

Como evidenciado anteriormente, é notória a necessidade de desenvolvimento de tecnologias, processos e métodos para geração de energia. Tal fato surge em face aos problemas que envolvem o esgotamento das reservas de petróleo, os gases emitidos por combustíveis fósseis e ao crescimento exponencial da população. Este último parâmetro, por sua vez, é proporcionalmente responsável pela maior exigência energética mundial.

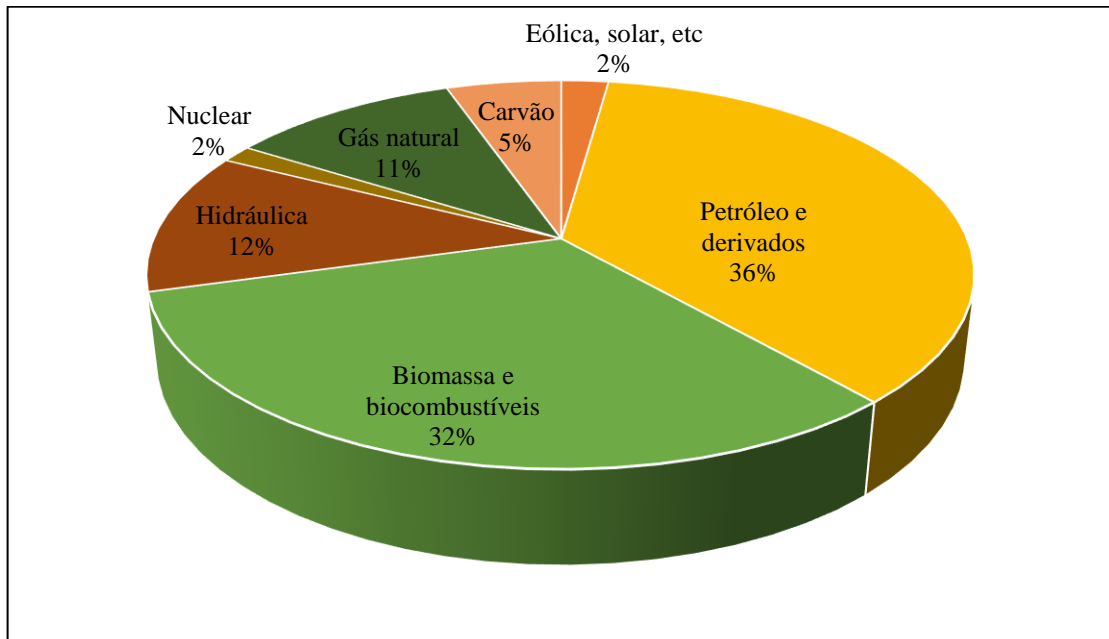
No mundo, novas tecnologias vêm sendo empregadas para converter recursos naturais em energia, através das chamadas fontes renováveis de energia, tais como aerogeradores (energia eólica), painéis fotovoltaicos (solar), usinas e centrais hidrelétricas (correntes de água) e, ainda, biodigestores e biocombustíveis (biomassas). Em especial, a biomassa é uma das fontes com maior potencial de crescimento nos próximos anos, por oferecer vantagens ambientais e econômicas, e capaz de gerar energia através de insumos produzidos pela natureza ou decorrente de processos que utilizam recursos naturais (PRETO e MORTOZA, 2010). Segundo dados da *International Energy Agency*, no ano de 2018, a biomassa representou 13% de toda a oferta de energia consumível no mundo. Por outro lado, dados mais recentes indicam que, em 2019, no Brasil, a porcentagem corresponde a cerca de 32% da matriz energética nacional. As Figuras 2 e 3 apresentam tais dados.

Figura 2 – Matriz Energética Mundial (2018)



Fonte: IEA, 2020.

Figura 3 – Matriz Energética Brasileira (2019)



Fonte: IEA, 2020.

Um dos maiores desafios enfrentados no desenvolvimento deste tipo de tecnologia é o de gerenciar as demandas competitivas de produção de alimentos, geração de energia e preservação ambiental. Deste modo, biomassas de origem lignocelulósica, como a borra de café, podem tornar-se promissoras, uma vez que têm potencial de minimizar tais conflitos (GOLDEMBERG, 2009).

3.2 BORRA DE CAFÉ

O Brasil assume a liderança na produção de café internacionalmente há um bom tempo. Além de ser o maior produtor e exportador do planeta, figura hoje como o segundo maior consumidor da bebida, perdendo apenas para os EUA (Brasil Rural, 2019).

Como já mencionado, a borra de café é um resíduo geralmente descartado, que resulta do preparo da bebida. A mesma é proveniente de residências, cafeterias, lanchonetes, restaurantes, bares, etc. e, por isso, torna-se difícil realizar uma estimativa concreta do quanto se produz a nível nacional e internacional. As previsões realizadas tomam por base o quanto se produz de grãos de café. Além disso, a produção industrial do café solúvel gera também borra de café que é costumeiramente também descartada como resíduo agroindustrial. Esta matéria-prima pode ser reaproveitada de algumas maneiras: como ração animal, adubo nas plantações, na eliminação de pragas em hortas ou quintais, ou na fabricação de biscoitos na indústria alimentícia (CABRAL e MORIS, 2010).

Na cidade de Londres, a start-up Bio-Bean é a pioneira no reaproveitamento massivo desta biomassa para geração de energia (SHELL, [s.i.]). A logística da empresa baseia-se em coletar as amostras em cafeterias, lanchonetes, restaurantes e afins da cidade, direcionando-as para a unidade fabril, onde realizam a produção do biodiesel, além de reaproveitar a massa seca na fabricação de *palletes* combustíveis, usados para conforto térmico ou na alimentação de caldeiras. Um outro grande exemplo é a unidade da Nestlé® de Araras/SP, que reaproveita a borra para gerar energia elétrica dentro da própria fábrica (G1, 2014).

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

No estudo de CALDEIRA (2015), são citados os principais parâmetros e seus respectivos percentuais apropriados: carbono (52,0 – 69,5%); lignina insolúvel (6,31 – 31,90%); celulose (12,40 – 14,31%); proteínas (12,3 – 15,0%); nitrogênio (0,49 – 2,40%); teor de cinzas (1,30 – 4,20%); teor de umidade da borra proveniente de produção agrícola (15 – 30%); Poder Calorífico Superior (19,32 MJ/kg); teor em óleo (10% - robusta e 15% - arábica). No Quadro 1, são mostrados os principais parâmetros analisados por alguns autores.

Quadro 1 – Caracterização da borra de café

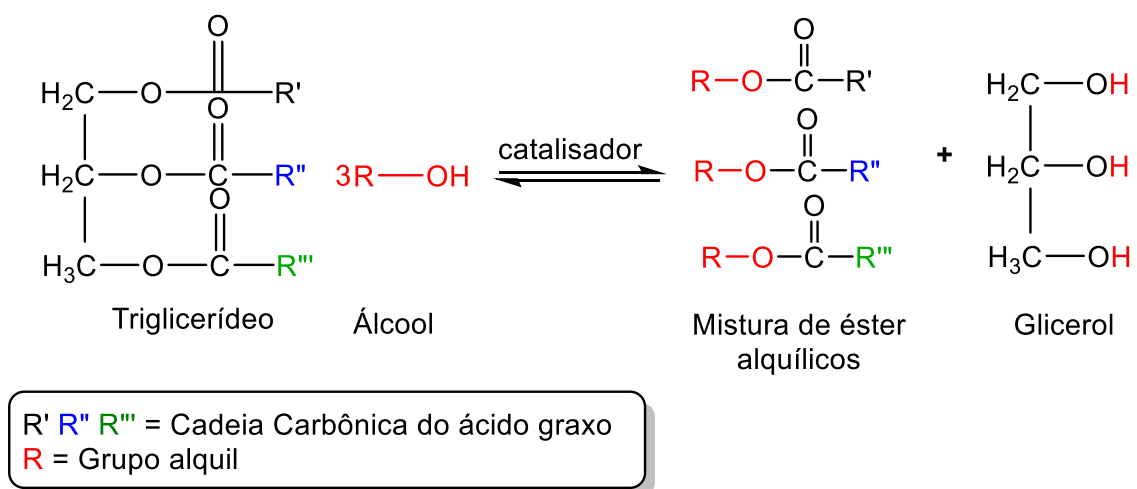
Parâmetro	Borra de Café		
	CALDEIRA (2015)		CAETANO et al. (2016)
	Antes da extração de óleo	Após a extração de óleo	
Teor Umidade (%)	16,97	6,79	12,2
Teor Cinzas (%)	1,91	1,57	1,43
Teor Carbono (%)	70,2	71,7	52,2
Teor Nitrogênio (%)	1,71	2,30	2,1
Teor Proteínas (%)	10,7	14,4	13,3
Teor Lignina solúvel (%)	2,82	1,51	1,7
Teor Lignina insolúvel (%)	28,21	29,46	31,9
Teor Celulose bruta (%)	14,77	18,48	13,8
PCS (MJ/kg)	19,5	19,9	19,15

PCS: Poder Calorífico Superior

3.3 O BIODIESEL

O biodiesel tem sua definição estabelecida na Lei nº 11.097, de 13/01/2005: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna [...] ou para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Trata-se de um composto de cadeias longas de ácidos graxos obtidos a partir de óleos vegetais e gorduras animais, denominados ésteres (metílicos ou etílicos), resultado de uma reação química de transesterificação, mostrada esquematicamente na Figura 4. Tal reação ocorre entre o óleo com um álcool, que com um catalisador formam os ésteres e glicerina como produtos. A primeira transesterificação realizada data de 1853, no experimento de E. Duffy e J. Patrick e, em 1937, o cientista belga Charles G. Chavanne patenteou o processo. As etapas da reação são: mistura do álcool e do catalisador ao óleo; reação (mistura é mantida por determinado tempo); separação; remoção e reciclagem do álcool; neutralização da glicerina e lavagem do éster metílico.

Figura 4 – Reação química de transesterificação



Fonte: Autores.

Existem algumas rotas tecnológicas de obtenção do biodiesel, dentre as quais se tem a metílica ou a etílica. A designação faz referência ao tipo de álcool utilizado, respectivamente metanol ou etanol. Na indústria, utiliza-se principalmente a rota metílica que, apesar de permitir menor reaproveitamento de álcool, utiliza-o em menor quantidade.

No que diz respeito à catálise, podem ser realizadas de duas maneiras: homogênea ou heterogênea. Na primeira, podem ser utilizados catalisadores básicos, como KOH (hidróxido de potássio) ou NaOH (hidróxido de sódio); ou ainda catalisadores ácidos, como H₂SO₄ (ácido

sulfúrico) e HCl (ácido clorídrico). Por outro lado, a catálise heterogênea pode ser utilizada com enzimas, resinas iônicas ou ainda sem catalisador. Por permitir uma reação mais rápida, o principal catalisador utilizado industrialmente é o KOH (CORTEZ et al, 2014).

Em largas escalas de produção, as indústrias realizam processos intermediários, que incluem a reciclagem do álcool, purificação da mistura e controle de qualidade, como mostrado na Figura 5. O Quadro 2 mostra os principais materiais e métodos para produção de biodiesel a partir do óleo essencial extraído da borra de café pesquisados na bibliografia.

Quadro 2 – Materiais e métodos das reações de transesterificação realizadas

Autor	Catalisador	Álcool	Razão molar álcool/óleo	Tempo	Temperatura
CALDEIRA (2015)	Hidróxido de Sódio (1%)	Metanol anidro	9:1	1 h	65°C
CAETANO et al (2016)	Lipozyme TL IM	Solvente: etanol; co-solvente: hexano	4:1; 5:1	48 h	35°C
	Lipozyme RM IM				
	Lipozyme CALB L				
SANTOS (2010)	Hidróxido de Sódio (1%)	Etanol	6:1	< 16 h	Temp. de ebulição da mistura

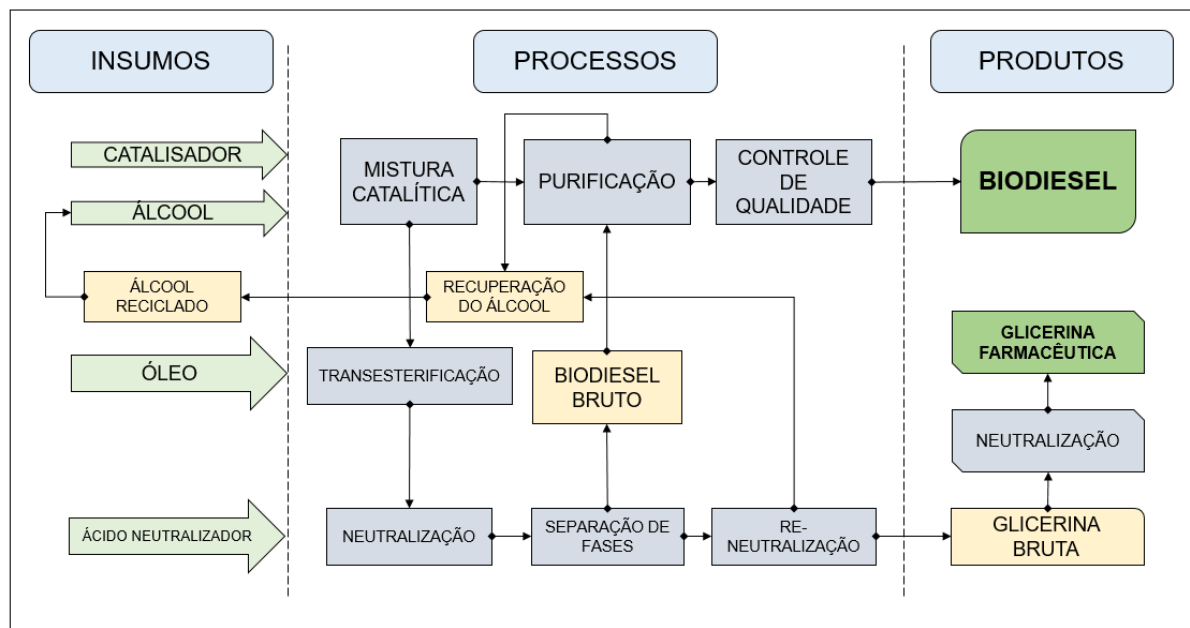
Fonte: Autores.

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira é recente, dado através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB – 2004). Com isso, passaram a ser produzidas amostras de biodiesel que, ao serem misturadas com o petrodiesel, reduziram os teores de gases de efeito estufa emitidos. De lá pra cá, a mistura legalmente obrigatória de biodiesel com o diesel aumentou seu percentual de 2% em janeiro de 2008 para 10% em março de 2018, devendo chegar a 15% até 2023 (BiodieselBR, 2019). O projeto RENOVABIO, da Política Nacional de Biocombustíveis, estabelece metas nacionais para incentivar o aumento da produção e participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes do Brasil.

Dentre os parâmetros a serem avaliados do biodiesel, destacam-se: massa específica, poder calorífico, viscosidade, índice de cetano, ponto de névoa, ponto de inflamação, ponto de ebulição, índice de iodo, índice de acidez, percentagem de cinzas, conteúdo de enxofre, dentre outros (CASTRO et al., 2010). Os padrões de qualidade são especificados pela resolução nº 07

de 2008 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), utilizando metodologias de avaliação conforme mostrado por FERREIRA et al (2009). Tais valores de referência são relevantes para que a produção do biodiesel garanta, ao longo de sua cadeia, os benefícios ambientais e o controle de qualidade para fins comerciais. Deste modo, são assegurados os requisitos para que o biodiesel produzido possa ser adicionado nas misturas comerciais do diesel.

Figura 5 – Produção industrial de biodiesel



Fonte: adaptado de CORTEZ et al (2014).

3.3.1 GLICERINA RESULTANTE

Como citado anteriormente, uma parte do produto final é glicerina. De modo geral, a cada 100 kg de biodiesel produzido, 10 kg compreende a glicerina (VIEIRA e REGINATO, 2008). Em sua forma pura, apresenta-se como um líquido incolor, inodoro, higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool. Na indústria farmacêutica, pode ser usada na composição de cápsulas, xaropes e pomadas; na indústria química, na produção de tintas, vernizes e detergentes; como aditivo para produção de tabaco, tornando as fibras do fumo mais resistentes e evitando o ressecamento das folhas; na indústria têxtil, sendo usada para amaciar e aumentar a flexibilidade de fibras têxteis (APOLINÁRIO et al, 2012). Outras finalidades de uso podem ser também a indústria alimentícia e de bebidas, como suplementos alimentares de animais, bioconversão em pilenoglicol e acetol, como fonte de carbono em processos fermentativos e como combustível em caldeiras (VIEIRA e REGINATO, 2008).

3.4 ETANOL DE 2ª GERAÇÃO

Assim como o biodiesel, o etanol é também um biocombustível e, da mesma forma, tem grande potencial para redução dos gases de efeito estufa. Trata-se de um álcool etílico, produzido a partir da fermentação dos açúcares presentes na matéria-prima, sendo gerado por dois métodos diferentes: 1ª geração (1G), do qual se utiliza apenas o caldo essencial da matéria-prima, sem impurezas; ou 2ª geração (2G), no qual se reaproveita o material lignocelulósico dos rejeitos de tais culturas.

O estímulo à produção de etanol no Brasil se deu a partir de 1975, através do decreto nº 75.593, que criou o PROÁLCOOL (Programa Nacional do Alcool). Tal programa tinha como meta substituir a gasolina, devido aos altos preços de importação de petróleo, e foi beneficiado pela diminuição no preço do açúcar no mercado internacional (SANTOS, 2008). Assim como ocorre com o biodiesel, há um regulamento nacional que torna obrigatória a mistura de etanol à gasolina, atualmente fixada em 27%.

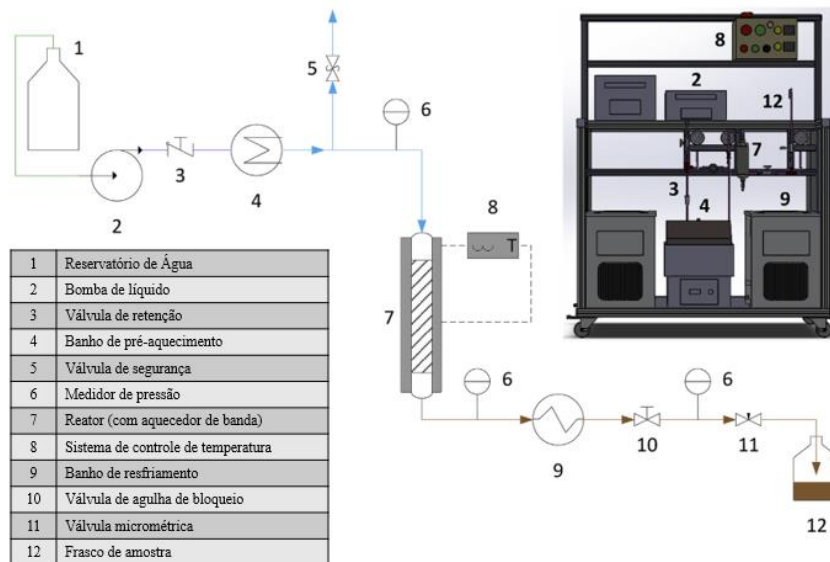
O Brasil possui grande vantagem na produção de etanol quando comparado aos demais países, pois detém tecnologias de produção do etanol de 1ª geração. Entretanto, o desenvolvimento de tecnologias de 2ª geração ainda carece de investimentos, pois muitas regiões do país não dispõem de clima favorável ou extensão territorial para cultivo de matérias-primas de 1ª geração (PACHECO, 2011). Por outro lado, o reaproveitamento de matérias-primas não convencionais, como a utilizada neste trabalho, pode dar um novo norte para o futuro deste biocombustível.

A rota tecnológica adotada para o etanol 2G consiste em 3 etapas: hidrólise, onde é realizada uma quebra das moléculas através da água sob condições especiais pela ação de enzimas (uma das rotas, por exemplo), gerando como produto glicose; fermentação, no qual leveduras transformam os açúcares resultantes em etanol; e destilação, realizada para separação de fases dos produtos.

No pré-tratamento (hidrólise), ocorre um afrouxamento da estrutura da parede celular, solubilização da hemicelulose, redução da cristalinidade da celulose e minimização da formação de produtos de degradação que podem interferir na atividade enzimática nos processos seguintes. Com isso, os polissacarídeos da parede celular são despolimerizados a açúcares simples e fermentáveis (CORTEZ et al, 2014). Uma das possibilidades é a realização de hidrólise com água subcrítica (SWH), que tem se tornado uma alternativa mais promissora no processamento de biomassas quando comparada à hidrólise ácida ou enzimática, pois não gera altos níveis de inibidores (não afetando, portanto, a fermentação), gera menos custo e o

tempo de reação é relativamente menor (ABAIDE et al, 2019). A Figura 6 apresenta um diagrama com o aparato experimental que pode ser utilizado para tal finalidade.

Figura 6 – Aparato experimental para hidrólise de água subcrítica



Fonte: ABAIDE et al, 2019.

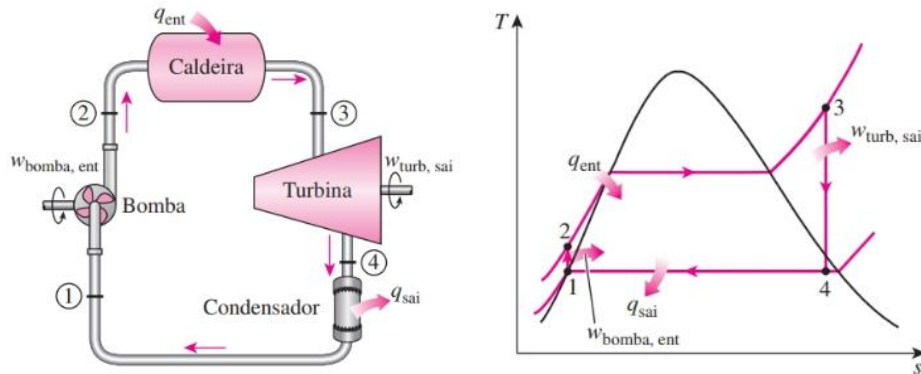
3.5 ENERGIA ELÉTRICA PRODUZIDA POR CICLO DE POTÊNCIA A VAPOR

O processo de conversão energética a partir de biomassas lignocelulósicas em energia elétrica é adotado em usinas termelétricas, sendo comumente conhecido nas engenharias como ciclo de potência a vapor.

O ciclo termodinâmico ideal para sistemas de potência a vapor é o Ciclo Rankine, mostrado esquematicamente na Figura 7 e que utiliza, geralmente, água como fluido de trabalho, consistindo em 4 etapas: i) compressão isentrópica em uma bomba; ii) fornecimento de calor isobaricamente em uma caldeira; iii) expansão isentrópica em uma turbina; e iv) rejeição de calor isobárica em um condensador. Após ter sua pressão elevada na bomba, a água é aquecida devido ao contato indireto com o calor produzido na caldeira, gerando-se assim vapor. Uma alternativa para alimentação da caldeira é a adoção de biomassas, como a borra de café, dado seu elevado poder calorífico. Segundo PAIVA et al. (2015), o uso desta biomassa moldada com serragem formando briquetes combustíveis é uma proposta viável. O vapor gerado na caldeira é utilizado para movimentar as pás da turbina que, por ter seu eixo acoplado

a um gerador elétrico, produz energia elétrica. Para que o fluido retorne a seu estado inicial, o condensador opera como um trocador de calor na etapa final, concluindo o ciclo.

Figura 7 – Ciclo Rankine simplificado ideal



Fonte: ÇENGEL e BOLES, 2013.

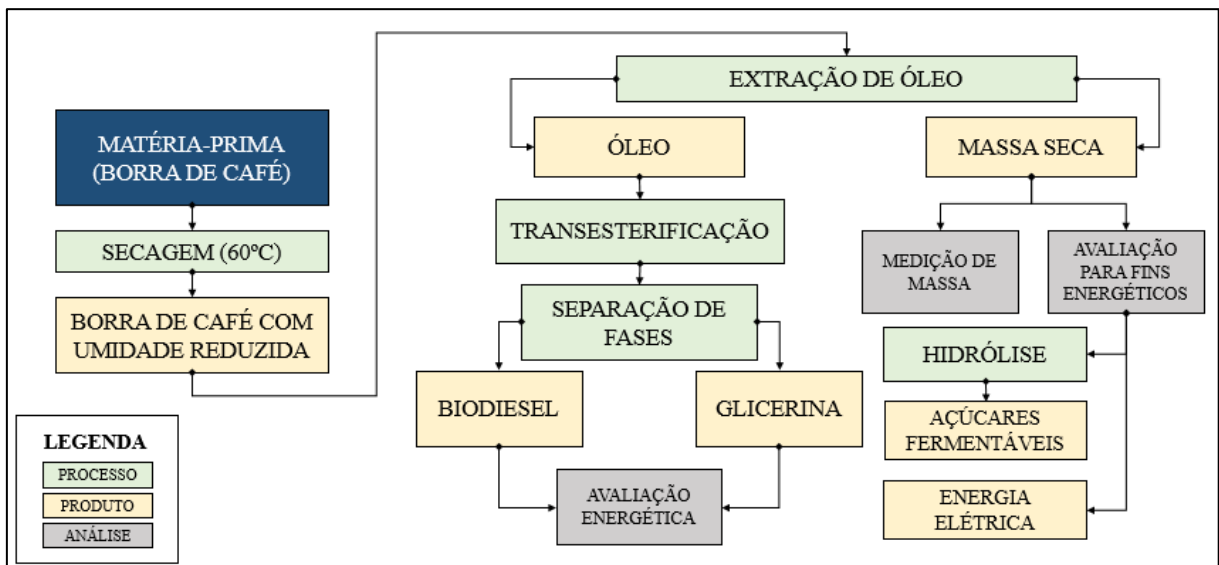
No ciclo real, ocorrem desvios quando comparado ao ciclo ideal, devido às irreversibilidades na turbina e na bomba e às quedas de pressão no condensador e na caldeira. Deste modo, para aproximar-se do ciclo real, são consideradas nos cálculos as eficiências isentrópicas da bomba e da turbina. Rendimentos térmicos otimizados são obtidos aumentando-se a temperatura média de transferência de calor na caldeira e diminuindo-se a temperatura média de rejeição de calor no condensador (ÇENGEL e BOLES, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 METODOLOGIA ADOTADA

A matéria-prima (borra de café úmida) foi coletada na residência do autor (Cachoeira do Sul, Brasil), em quantidade total de aproximadamente 2 kg. A borra teve seu teor de umidade reduzido por meio de processo de secagem, etapa importante para melhorar a eficácia das etapas subjacentes, em especial a extração de óleo com solvente (CALDEIRA, 2015). Em seguida, o óleo foi extraído das amostras para posteriormente ser utilizado na produção de biodiesel. Nesta etapa, foram comparados diferentes métodos, a fim de avaliar a efetividade dos mesmos. A massa seca restante deste processo de extração foi medida e avaliada, a fim de verificar sua viabilidade para produção de etanol de 2ª geração e na produção de energia elétrica. O óleo obtido foi submetido a uma reação de transesterificação, do qual se obteve o biodiesel como produto principal, além de glicerina como subproduto. O procedimento experimental adotado neste projeto é mostrado esquematicamente na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental adotado



Fonte: Autores.

4.2 SECAGEM

Inicialmente, a borra de café (úmida) foi fracionada em 40 amostras de 50 g colocadas em placas de Petri, como mostrado na Figura 9. Em seguida, as amostras foram inseridas em

estufa laboratorial sem vácuo modelo LUCA 80/150, com 150 L de capacidade e 1200 W de potência nominal, com sensor de temperatura PT100, a temperatura de 60°C.

Figura 9 – Amostras submetidas ao processo de secagem



Fonte: Autores.

4.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEO

Uma vez reduzido o teor de umidade, as amostras de borra foram submetidas ao procedimento de extração. Visando a produção de biodiesel, foram realizadas extrações de óleo da borra de café adotando quatro diferentes métodos: CO₂ supercrítico, Soxhlet, via centrifugação com éter etílico e centrifugação com hexano. Cada um destes processos possui suas particularidades e são analisados individualmente.

Ao final desta etapa, dois produtos principais foram obtidos: o óleo para produção de biodiesel e a massa seca, que pôde ser utilizada para outros fins.

4.3.1 EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

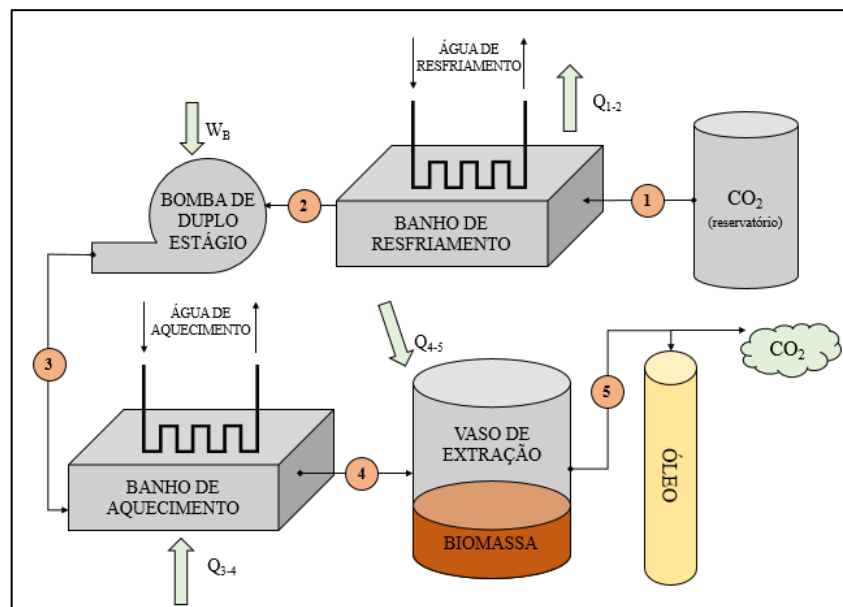
A extração utilizando CO₂ supercrítico foi realizada de modo semelhante ao desenvolvido por ARAUJO (2019) e CONFORTIN et al (2019). O aparato utilizado é mostrado esquematicamente na Figura 10.

A extração com CO₂ supercrítico (SFE-CO₂) recebe esta denominação pelo fato de o fluido ser utilizado acima de seu ponto crítico, assumindo assim propriedades intermediárias de líquido e de gás, o que permite sofrer efusão através de sólidos (como gás) e dissolver

substâncias (como líquido). O uso do CO_2 é justificado por possuir baixas temperatura e pressão críticas (32°C e $7,4\text{ MPa}$), baixa toxicidade, ausência de inflamabilidade, pureza, baixo custo e fácil remoção dos extratos. O procedimento de extração consiste nas seguintes etapas: i) absorção do solvente supercrítico pelo substrato; ii) dissolução dos compostos solúveis pelo solvente; iii) transferência dos compostos solubilizados para a superfície do sólido; iv) transporte dos compostos pelos solventes e remoção pelo extrator (ARAUJO, 2019).

Na Figura 10 são mostrados os volumes de controle, bem como os fluxos envolvidos. Os índices da figura indicam as seguintes condições: (1) CO_2 sai do cilindro de armazenamento como gás; (2) o banho de resfriamento (trocador de calor) transforma o CO_2 em líquido saturado; (3) o fluido, na condição de líquido, sai da bomba a alta pressão, graças a seu duplo estágio de compressão; (4) um novo trocador de calor aquece o fluido tornando-o supercrítico; (5) fluido supercrítico e óleo da borra de café saem do vaso de extração, onde uma manta de aquecimento é usada para garantir a condição de temperatura de projeto. Dentro da malha, são inseridas válvulas micrométricas para controle de pressão e termopares para controle da temperatura. O CO_2 evapora-se para o ambiente.

Figura 10 – Fluxograma da extração com CO_2 supercrítico



Fonte: Autores.

Os equipamentos utilizados neste processo foram:

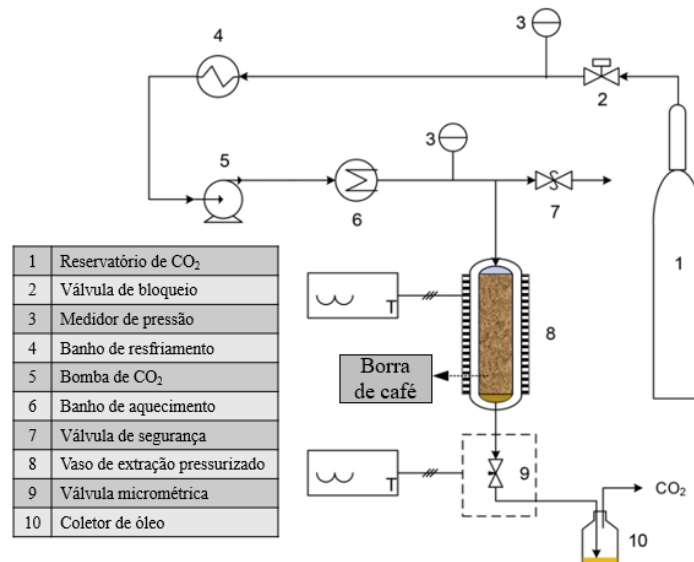
- Banho ultratermostático de resfriamento, modelo SL 512 da fabricante Solab[®], com 1400 W de potência, que opera com resistência blindada em aço inox AISI 304, controle de

temperatura microprocessado digital, sensor de temperatura PT 100, configurado a -10°C com adição de etilenoglicol à água, para evitar que a mesma sofra solidificação, e deste modo prevenindo danos à tubulação;

- Bomba de duplo estágio da fabricante JASCO[®], modelo PU-4387, em condições de vazão e pressão definidas pelo operador no sistema de controle da bomba;
- Trocador de calor, modelo SL-150/6, da fabricante Solab, com 1000 W de potência, com sensor de temperatura PT-100 e resistência blindada de aço inox AISI 304.

A Figura 11 mostra o circuito completo, incluindo os dispositivos de controle e segurança.

Figura 11 – Aparato experimental de extração com CO_2 supercrítico



Fonte: adaptado de CONFORTIN et al (2019).

O procedimento consistiu em colocar amostras de 18 g de borra de café no vaso de extração de 50 mL, em condições de temperatura e pressão de 40°C e 35 MPa, respectivamente, por 20 min, tempo necessário para atingir equilíbrio térmico. Em seguida, o CO_2 foi então bombeado em vazão de 4,3 mL/min, durante 180 min. Uma vez iniciado o processo de extração, o óleo foi coletado em tubos de ensaio identificados e numerados, alterados a cada 15 min. A verificação da massa de óleo foi feita mantendo-se previamente os tubos em uma câmara de dessecação durante 10 min, a fim de eliminar partículas indesejadas (como CO_2 , água e contaminantes do ar). Este procedimento foi repetido com 6 (seis) diferentes amostras, a fim de avaliar o percentual de óleo e elaborar as curvas cinéticas de extração e de rendimento, via análise gravimétrica. A Figura 12 mostra o equipamento em funcionamento.

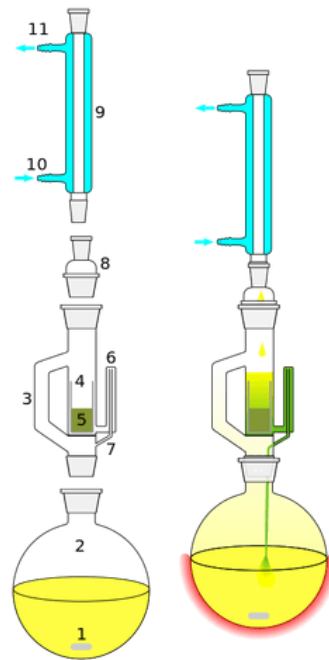
Figura 12 – Extração com CO₂ supercrítico

Fonte: Autores.

4.3.2 EXTRAÇÃO SOXHLET

A extração com Soxhlet, um método convencional de extração em nível laboratorial, foi realizada usando n-Hexano. O aparato é mostrado esquematicamente na Figura 13. O método consiste em evaporar e condensar intermitentemente o solvente (1) inserido em um balão de fundo redondo (2), com auxílio, respectivamente, de uma manta de aquecimento e um condensador (9). Ao ser aquecido na parte inferior do aparato, o solvente volatiliza-se facilmente e evapora (3), sendo condensado na parte superior graças às serpentinas de resfriamento que contêm água fria associada a um banho ultratermostaticado (10 e 11). Após ser condensado, é gotejado por gravidade sobre a amostra (5), de onde retira os lipídios (óleo), sendo direcionado novamente ao balão de fundo redondo na extremidade inferior do aparato através de um sifão (6 e 7). Este método apresenta como vantagens a estabilidade de transferência de massa, custo de equipamento relativamente baixo e a possibilidade de extração dos compostos que se encontram na matriz sólida da amostra. Como desvantagem, cita-se a alta toxicidade e origem fóssil dos solventes utilizados (MOURA, 2016).

Figura 13 – Extração Soxhlet



Fonte: SPLABOR, 2017.

A borra de café seca foi colocada em amostras de 2 g, encapsuladas em papel filtro dentro dos vasos de extração, realizando-se a extração em triplicata. O aquecimento do n-Hexano foi feito com mantas de aquecimento, modelo 52E da fabricante Fisatom[®], de 0,5 L de capacidade e 200 W de potência. O condensador é alimentado com um banho ultratermostatizado a 10°C, da fabricante Solab[®], modelo SL-152, com resistência tubular blindada e compressor de refrigeração de 1/3 HP. Após a configuração do aparato, o experimento de extração foi realizado durante 6 h.

Ao final, o óleo foi separado do solvente com auxílio de um evaporador rotativo, modelo SKL-25A, da fabricante Even[®], que possui como especificações: potência de 1000 W; sistema motriz do modelo *Survey-Quick* e taxa de circulação entre 0 e 150 rpm; vedação do frasco de alumínio-plástico tipo *Jig-Lock* no mecanismo de transmissão; e vácuo selado com vedação feita por borracha de silicone conectada pelo tubo do equipamento até o frasco. A rotoevaporação possui um trocador de calor associado, em temperatura de aproximadamente 45°C.

4.3.3 EXTRAÇÃO VIA CENTRIFUGAÇÃO COM ÉTER ETÍLICO

O terceiro método adotado para fins de comparação foi o método de centrifugação para extração de óleo utilizando éter etílico. Amostras de 1 g foram colocadas em tubos Falcon de

15 mL juntamente com 8 mL de éter etílico. Inicialmente, foi feita uma agitação manual vigorosa, seguida por repouso de 30 min. Após este intervalo, foi feita nova agitação manual, seguida de agitação a 3500 rpm por 5 min em uma centrífuga refrigerada a 25°C. O equipamento utilizado nesta etapa foi o modelo NT 815, da fabricante NovaTécnica®, de 1500 W de potência. A seguir, o fluido sobrenadante (mostrado na Figura 14) foi coletado com auxílio de uma pipeta e em seguida colocado em um balão de fundo redondo de 250 mL, realizando-se posteriormente uma rotaevaporação para separar o éter etílico do óleo.

Devido a facilidade de processo e baixa demanda de tempo, este método foi repetido cerca de 100 vezes, visando a produção em grande quantidade de óleo (aproximadamente 50 mL, somando-se as parcelas resultantes de todos os métodos de extração). A reciclagem do éter etílico foi realizada para tal.

Figura 14 – Fluido sobrenadante resultante da centrifugação com éter etílico

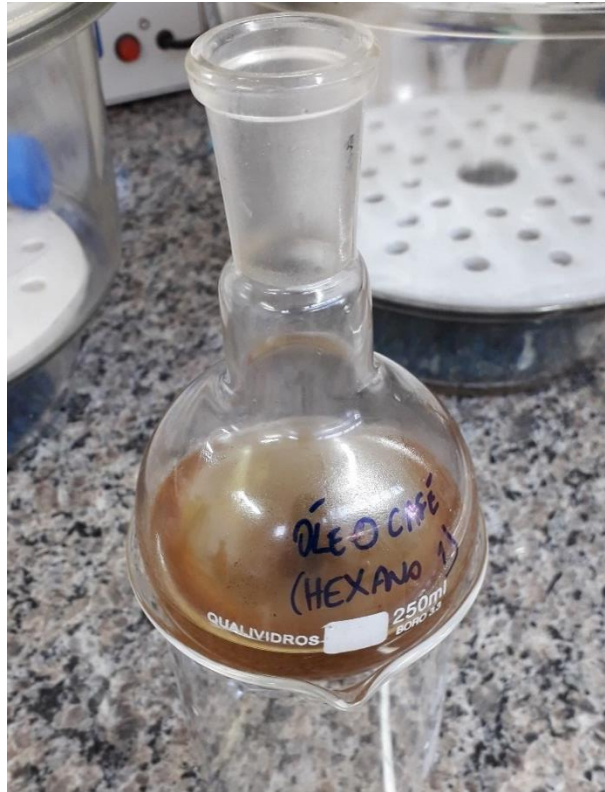


Fonte: Autores.

4.3.4 EXTRAÇÃO VIA CENTRIFUGAÇÃO COM HEXANO

De modo análogo ao processo desenvolvido com éter etílico, foram também extraídas amostras de óleo de borra de café via agitação centrífuga com hexano. Amostras de 1 g de borra de café foram diluídas em 8 mL de hexano, realizando-se os mesmos procedimentos de agitação e repouso. Reiteradamente, este procedimento foi realizado cerca de 180 vezes, visando a produção de grande volume de óleo. A Figura 15 mostra o fluido sobrenadante coletado das amostras, constituído de óleo e hexano. Este último foi evaporado posteriormente.

Figura 15 – Fluido sobrenadante resultante da centrifugação com hexano



Fonte: Autores.

A matriz lipídica resultante pode apresentar diferenças em relação à extração com éter, em termos de propriedades do óleo (viscosidade, solubilidade, densidade, etc.). Apesar disso, nada indica que a produção de biodiesel possa ser afetada.

4.4 PRODUÇÃO DO BODIESEL

Uma vez obtido o óleo da borra de café, na etapa seguinte foi realizada a produção de biodiesel. Uma série de testes preliminares foi conduzida utilizando óleo de soja reaproveitado de frituras, visando identificar a melhor razão molar capaz de proporcionar a maior proporção biodiesel/glicerina como produtos da transesterificação. Inicialmente, o óleo de soja foi submetido a uma reação de transesterificação, na qual misturou-se ao óleo uma mistura catalítica, que contém o álcool metílico (mais utilizado e aceito pela indústria) em razão molar mínima álcool/óleo de 9:1, utilizado em excesso para garantir a reação, e hidróxido de potássio (KOH) (1%, m/v), para agilizar o processo.

Considerando a razão molar previamente especificada, foram calculadas as massas de óleo e álcool necessárias para a reação. Segundo reportado por alguns autores, a massa molar

de óleo de borra de café apresenta valores entre 858 e 904 g/mol, como mostrado no Quadro 3. Tais valores diferenciam-se minimamente da massa molar de óleo de soja. Já a massa molar do álcool metílico é de 32 g/mol. Estimando um valor aproximado de 900 g/mol para o óleo, para cada 10 g de óleo tornam-se necessários 3,2 g de metanol. Por outro lado, realizando-se a reação com excesso de álcool (razão molar álcool/óleo de 18:1), são necessários 6,4 g de metanol. No que diz respeito ao catalisador utilizado (KOH), dosado em 1% (m/v), o cálculo foi realizado tomando por base as densidades aproximadas do óleo e do álcool, respectivamente de 0,903 e 0,792 g/mL. Com estes valores, são necessários 11,07 mL de óleo e 4,04 mL de metanol. Assim, a massa de catalisador necessário para a razão molar álcool/óleo de 9:1 é de aproximadamente 0,15 g. Para a razão com excesso de álcool (18:1), são necessários cerca de 0,19 g do catalisador.

Quadro 3 – Massa molar de óleo da borra de café reportada pela bibliografia

AUTOR	MASSA MOLAR DE ÓLEO (g/mol)
ZANELA e DONADUZZI (2015)	863,03
CALDEIRA (2015)	904,58
ALMEIDA e SPAGARINO (2012)	858,10
DANTAS (2016)	860,03

Fonte: Autores.

A mistura (óleo, álcool e catalisador) foi agitada com auxílio de uma incubadora com agitação orbital, modelo TE-424, da fabricante Tecnal, com potência de 750 W, com sensor de temperatura PT-100, durante 1 h, a 60°C e a 150 rpm, como mostrado na Figura 16.

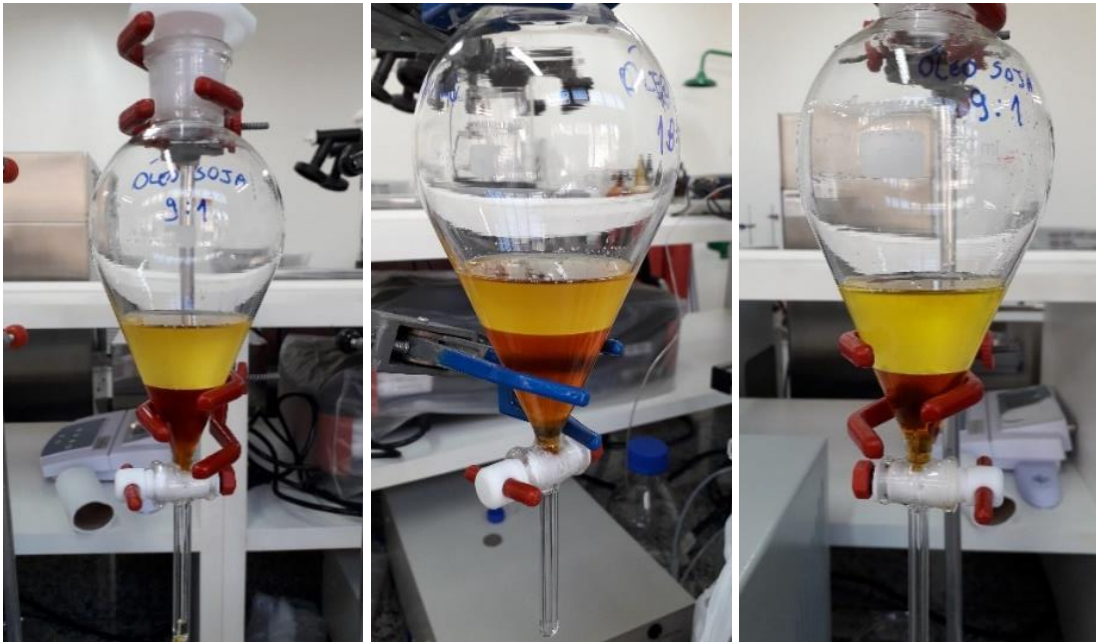
Figura 16 – Reação de transesterificação de óleo de soja a 60°C e 150 rpm



Fonte: Autores.

Após este período de 1 h, a reação de transesterificação foi concluída. Quimicamente, os triglicerídeos (ácidos graxos do óleo da borra de café) foram substituídos pelo álcool, tornando o óleo com propriedades combustíveis muito melhores. Além do éster metílico (biodiesel), uma outra parcela do produto final corresponde à glicerina. Por ser mais densa que o biodiesel, foi facilmente separada por gravidade, em um funil de separação, como mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Fases geradas pela reação de transesterificação de óleo de soja



Fonte: Autores.

Finalizada esta etapa, a transesterificação de óleo da borra de café foi realizada de acordo com a melhor razão molar álcool:óleo identificada pelo teste com óleo de soja. Para este procedimento, foram juntadas todas as amostras de óleo, combinando as resultantes dos 4 (quatro) processos de extração anteriores.

4.5 AVALIAÇÃO DA MASSA SECA RESULTANTE

As duas possibilidades para reutilização da massa seca resultante foram anteriormente enfatizadas: produção de energia elétrica ou produção de etanol de 2ª geração. É importante que alguns parâmetros essenciais sejam analisados para cada caso.

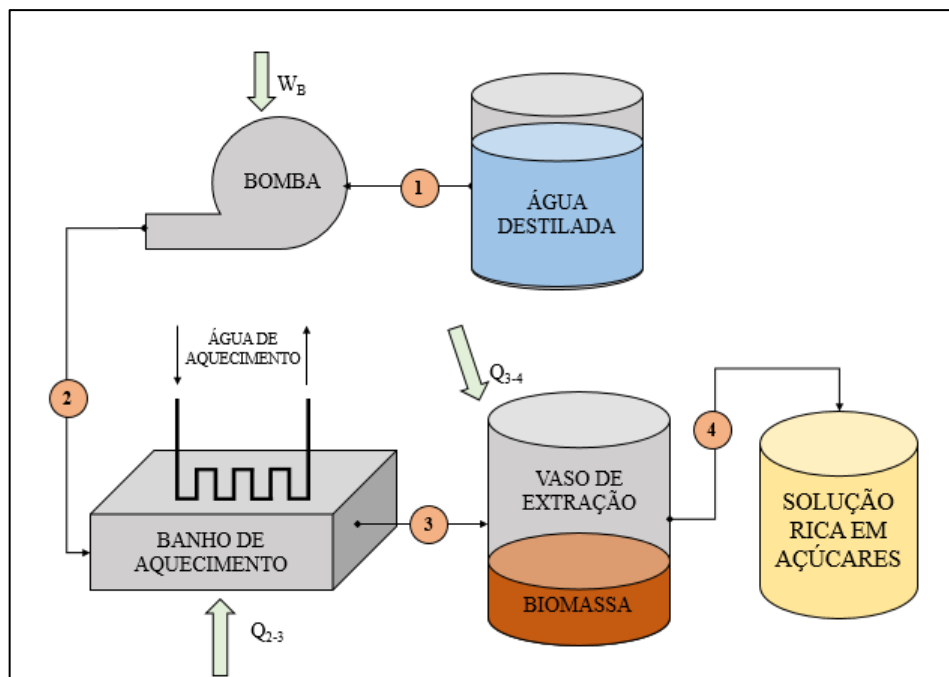
Foi feita uma simulação simplificada de um ciclo termodinâmico (Rankine) referente à operação de uma pequena central termelétrica, considerando a queima de briquetes de borra de café para alimentar uma caldeira que, com o vapor produzido, alimenta uma turbina de geração

de energia elétrica. Os dados referentes aos equipamentos são estimados tomando por base as especificações disponíveis na bibliografia. Com os dados, verificou-se a potência elétrica que pode ser gerada, bem como as demais demandas desta central termelétrica.

A massa seca foi submetida a um processo de hidrólise subcrítica, semelhante ao descrito anteriormente. Água destilada é bombeada inicialmente através de uma bomba da fabricante JASCO®, modelo PU-4087, passando por um pré-aquecimento através de um banho maria modelo SL-150 da fabricante Solab®. Em seguida, a água passa pelo vaso de reação, aquecido através de uma manta de aquecimento controlada através de um sistema de controle *ON/OFF*. Uma vez ocorrida a despolimerização da parede celular da amostra, os açúcares fermentescíveis são obtidos em um frasco coletor.

A Figura 18 mostra os fluxos do processo, onde os índices indicam: (1) alimentação de água destilada na bomba; (2) água como líquido saturado pressurizado; (3) fluido na condição subcrítica, na pressão de trabalho e previamente aquecido pelo trocador de calor; (4) solução rica em açúcares fermentescíveis. Os balanços de massa e energia são mostrados no Quadro 4. Os termos $M_{residual}$, $M_{açúcares}$ e M_{resto} designam, respectivamente, a massa seca residual dos processos de extração de óleo, a massa de açúcares resultante na solução hidrolisada e a massa seca residual do processo de hidrólise. As vazões de água ($\dot{m}_{água}$) nos pontos específicos são indicadas por \dot{m}_i .

Figura 18 – Fluxograma da hidrólise de água subcrítica



Fonte: Autores.

Quadro 4 – Balanços de massa e energia da hidrólise subcrítica

VOLUME DE CONTROLE	BALANÇO DE MASSA	BALANÇO DE ENERGIA
Bomba	$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_{\text{água}}$ (1)	$\dot{W}_B = \dot{m}_{\text{água}}(\hat{H}_2 - \hat{H}_1)$ (2)
Trocador de calor de aquecimento	$\dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_{\text{água}}$ (3)	$\dot{Q}_{2-3} = \dot{m}_{\text{água}}(\hat{H}_3 - \hat{H}_2)$ (4)
Vaso de extração	$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 = \dot{m}_{\text{água}}$ (5) $M_{\text{residual}} = M_{\text{açúcares}} + M_{\text{resto}}$ (6)	$\dot{Q}_{3-4} = \dot{m}_{\text{água}}(\hat{H}_4 - \hat{H}_3)$ (7)

Fonte: Autores.

Para cada ensaio, amostras de 10 g foram carregadas no reator e a água destilada foi bombeada com uma vazão mássica constante de 10 mL/min e 20 mL/min, para satisfazer as razões líquido/sólido de 7,5 g de água / g de borra e 15 g de água / g de borra, respectivamente, por um tempo total de reação de 7,5 min. A pressão de trabalho foi ajustada em 25MPa. O procedimento foi feito com 5 amostras:

- i) 10 mL/min a 180°C
- ii) 10 mL/min a 220°C
- iii) 10 mL/min a 260°C
- iv) 20 mL/min a 180°C
- v) 20 mL/min a 220°C

A Figura 19 mostra o equipamento utilizado. As amostras da solução hidrolisada foram coletadas, identificadas e armazenadas sob refrigeração para posterior análise de açúcares fermentescíveis, através de análise espectrofotométrica. O resíduo sólido restante no final do processo de hidrólise para cada condição foi coletado e seco a 60°C até peso constante. Este resíduo é incluído nos balanços de massa, e é computado como possível combustível para o ciclo Rankine anteriormente citado.

Figura 19 – Bancada experimental para hidrólise subcrítica



Fonte: Autores.

A análise dos açúcares fermentáveis presentes nas amostras hidrolisadas foi executada através de uma espectrofotometria de absorção de feixes de luz ultravioleta visível. As amostras (i) a (iii) foram diluídas 10 vezes, utilizando-se 100 μL de amostra com 900 μL de água destilada, ao passo que as amostras (iv) e (v) foram diluídas 5 vezes, utilizando-se 200 μL de amostra com 800 μL de água. Um espectrofotômetro da fabricante Shimadzu, modelo UV-1900, emite feixes de luz de diferentes comprimentos de onda sobre as amostras, que são diluídas com ácido dinitrosalicílico (DNS) para favorecer a absorvidade da luz. Conhecidos valores de uma das amostras, a curva de calibração é ajustada como uma função linear, a fim de relacionar a absorbância com o teor de açúcares. A Figura 20 mostra a preparação das amostras para análise com DNS.

Figura 20 – Amostras submetidas à análise DNS



Fonte: Autores.

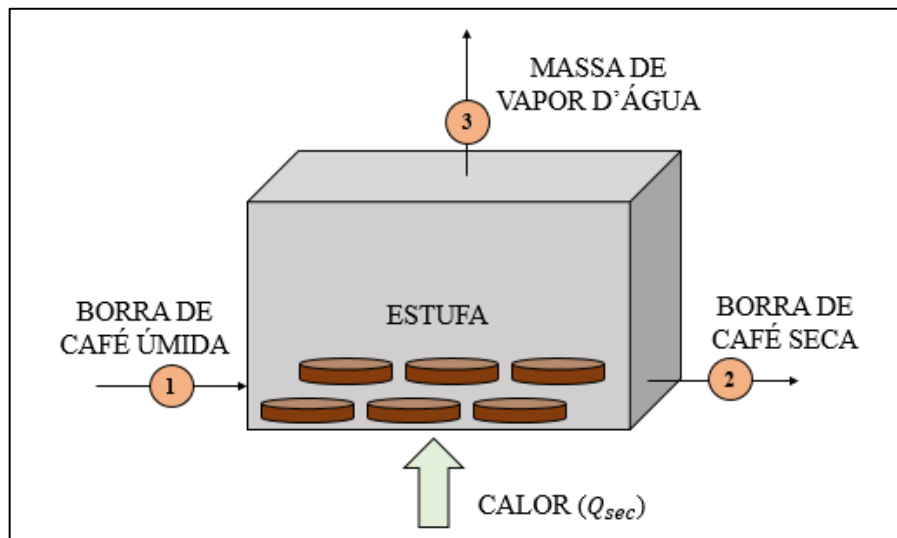
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada uma das etapas, os balanços de massa e energia são realizados. A análise de tais dados permite verificar a eficiência energética dos processos realizados.

5.1 SECAGEM

Na Figura 21, é mostrado o volume de controle do processo. Em (1), as amostras com teor de umidade elevado são colocadas dentro da estufa, enquanto que em (2) e (3) têm-se as saídas respectivas de biomassa seca e vapor d'água. A entrada de calor (Q_{sec}) é dada através de resistências tubulares da estufa (serpentina de aquecimento).

Figura 21 – Volume de controle do processo de secagem



Fonte: Autores.

Considerando a estufa como o volume de controle, regime estacionário e os índices especificados pela Figura 21, o balanço de massa torna-se (Equação 8):

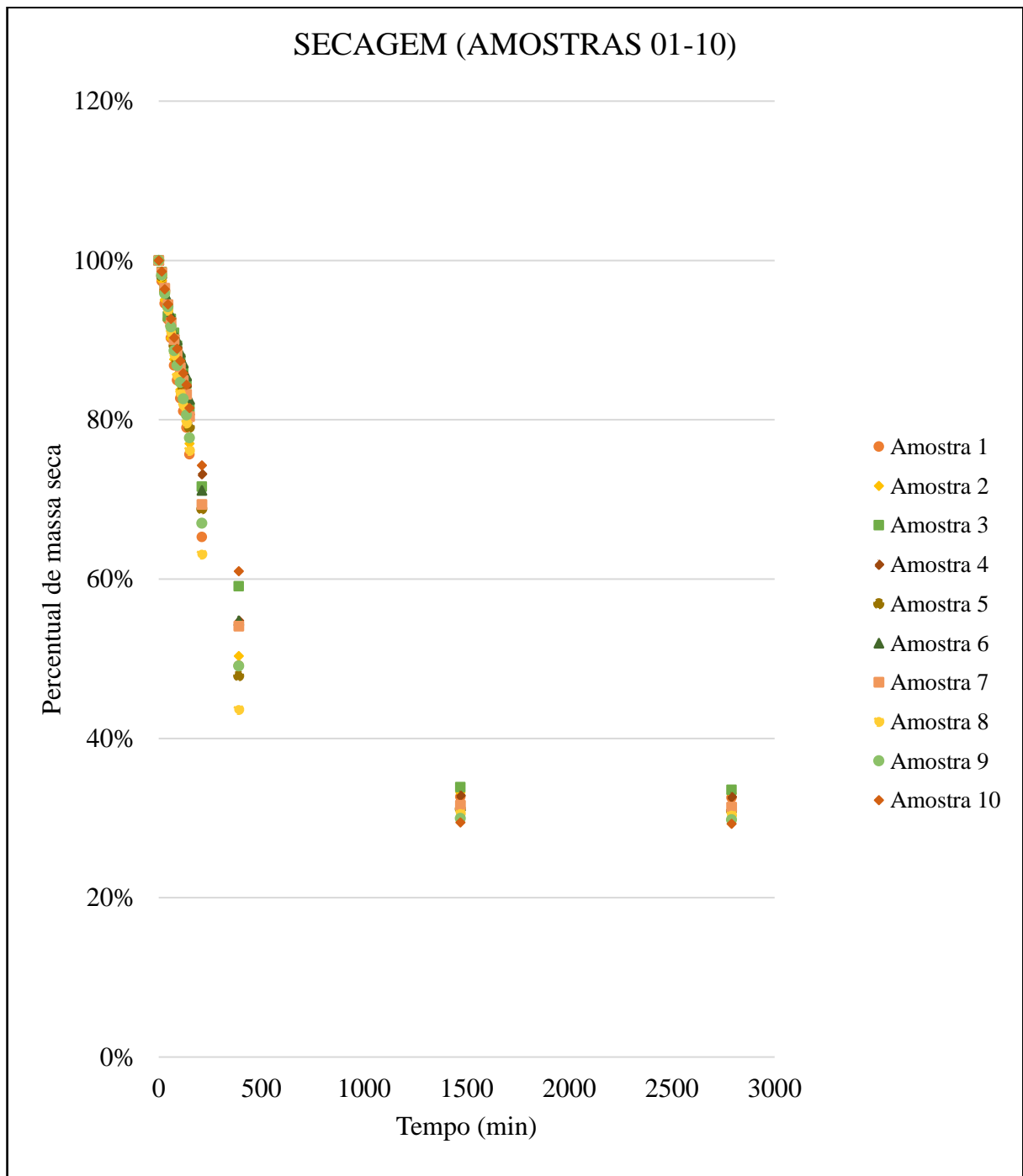
$$M_1 = M_2 + M_3 \rightarrow M_{borra} = M_{seca} + M_{vapor} \quad (8)$$

e o balanço de energia é (Equação 9):

$$(M_{borra} \cdot C_{P_{borra}} \cdot T_1) + Q_{sec} = (M_{seca} \cdot C_{P_{borra}} \cdot T_2) + (M_{vapor} \cdot C_{P_{vapor}} \cdot T_3) \quad (9)$$

Na Figura 22, é mostrado o monitoramento da redução de umidade no processo de secagem das 10 primeiras amostras (mesmo lote). Os resultados dos 4 lotes são mostrados na Tabela 2. Nas primeiras 3 horas, foi realizada uma maior discretização dos intervalos. Esta opção permitiu mostrar que a transferência de massa é mais efetiva neste período inicial, uma vez que a água se volatiliza mais facilmente.

Figura 22 – Curvas de secagem das 10 primeiras amostras (mesmo lote)



Fonte: Autores.

Tabela 2 – Teor de umidade removido das amostras

(continua)

AMOSTRA	*MASSA INICIAL (g)	*MASSA FINAL (g)	ÁGUA REMOVIDA (g)	TEOR DE UMIDADE
01 a 10	522,542 ($\pm 0,1$)	161,887 ($\pm 0,1$)	360,655 ($\pm 0,1$)	69,02%
11 a 20	552,451 ($\pm 0,1$)	154,507 ($\pm 0,1$)	397,944 ($\pm 0,1$)	72,03%
21 a 30	562,787 ($\pm 0,1$)	142,473 ($\pm 0,1$)	420,314 ($\pm 0,1$)	74,68%
31 a 40	528,408 ($\pm 0,1$)	142,789 ($\pm 0,1$)	385,619 ($\pm 0,1$)	72,98%

(conclusão)

Total	2166,188	601,656	1564,532	72,23%
			Média	72,19%
			Desvio médio	1,33%
			Desvio padrão	1,84%

Fonte: Autores.

* Balança com 0,01 g de erro de medição

Segundo os resultados encontrados nas 40 amostras, os teores de umidade variaram entre 66,47% a 75,59%, com desvio padrão de 2,65%, um erro padrão (incerteza de medição) de 0,42% e um valor médio total de 71,97%. Em termos totais, a biomassa apresentou 72,23% de umidade.

5.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEO

No Quadro 5 são mostrados os balanços de massa e energia para os trocadores de calor (banhos de resfriamento, aquecimento e vaso de extração) e para a bomba. Os fluxos mássicos de CO₂ são indicados por \dot{m}_i , onde o índice i indica os pontos locais de corrente. As massas globais de biomassa são indicadas com iniciais maiúsculas. As entalpias específicas em cada um dos pontos são indicadas por \hat{H}_i . Cabe observar que, no vaso de extração, as amostras são adicionadas por batelada, ao passo que o CO₂ é alimentado continuamente, caracterizando este volume de controle como de processo semi-contínuo.

Quadro 5 – Balanços de massa e energia do processo de extração com CO₂ supercrítico

VOLUME DE CONTROLE	BALANÇO DE MASSA	BALANÇO DE ENERGIA
Trocador de calor (resfriamento)	$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_{CO_2}$ (10)	$\dot{Q}_{1-2} = \dot{m}_{CO_2}(\hat{H}_1 - \hat{H}_2)$ (11)
Bomba de duplo estágio	$\dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_{CO_2}$ (12)	$\dot{W}_B = \dot{m}_{CO_2}(\hat{H}_3 - \hat{H}_2)$ (13)
Trocador de calor (aquecimento)	$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 = \dot{m}_{CO_2}$ (14)	$\dot{Q}_{3-4} = \dot{m}_{CO_2}(\hat{H}_4 - \hat{H}_3)$ (15)
Vaso de extração	$\dot{m}_4 = \dot{m}_5 = \dot{m}_{CO_2}$ (16) $M_{borra} = M_{óleo} + M_{residual}$ (17)	$\dot{Q}_{4-5} = \dot{m}_{CO_2}(\hat{H}_4 - \hat{H}_5)$ (18)

Fonte: Autores.

Na Tabela 3, são mostrados os teores de óleo obtidos pelo processo. De acordo com os dados, os percentuais de óleo variaram entre 7,32% a 9,88%, apresentando um valor médio de 8,79%.

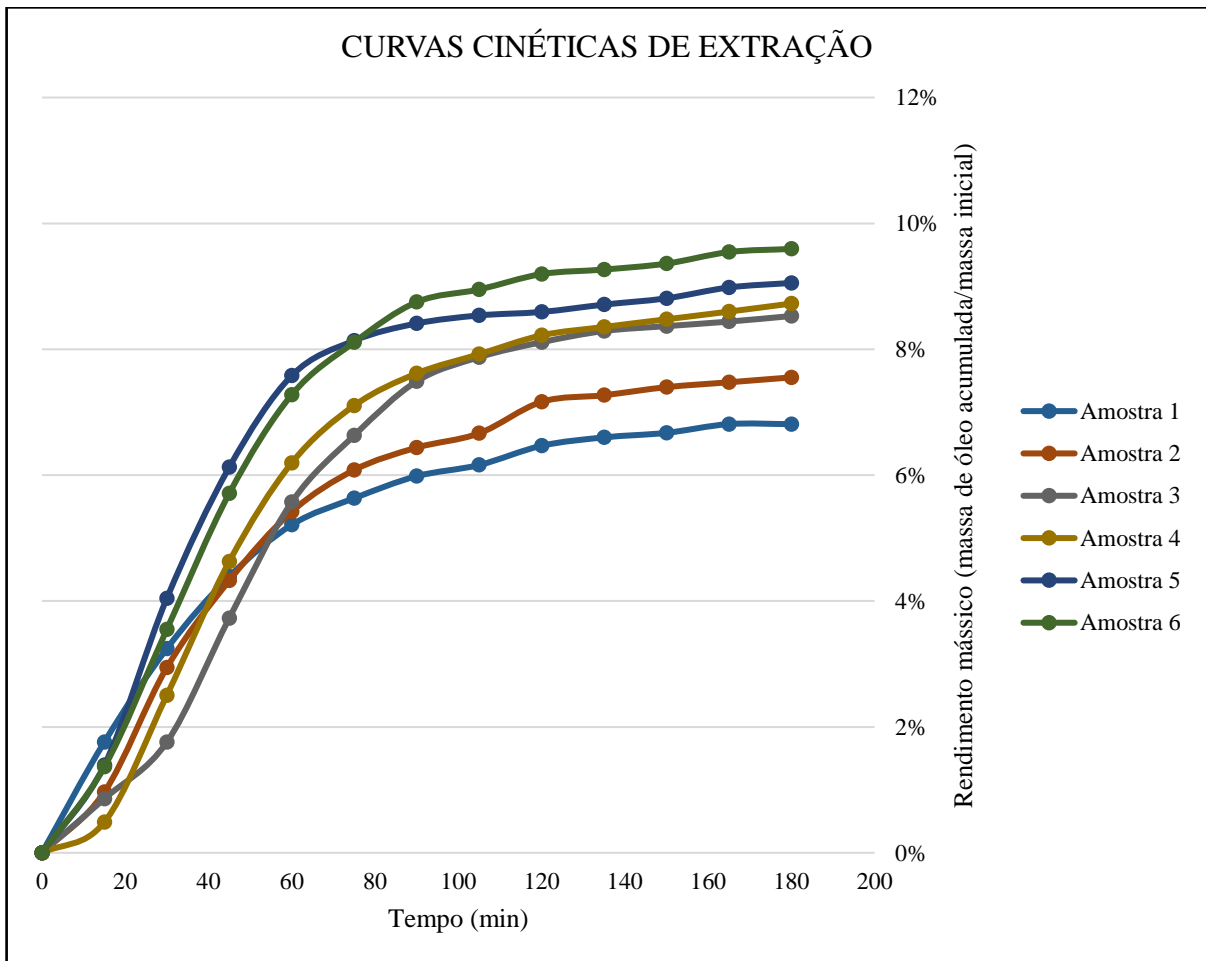
Tabela 3 – Teores de óleo obtidos pelo método de extração com CO₂ supercrítico

AMOSTRA	BORRA (g)	ÓLEO (g)	PERCENTUAL DE ÓLEO (%)
1	18,0 (± 0,01)	1,32 (± 0,01)	7,32%
2	18,0 (± 0,01)	1,44 (± 0,01)	8,03%
3	18,0 (± 0,01)	1,59 (± 0,01)	8,84%
4	18,0 (± 0,01)	1,65 (± 0,01)	9,16%
5	18,0 (± 0,01)	1,72 (± 0,01)	9,54%
6	18,0 (± 0,01)	1,78 (± 0,01)	9,88%
Total	108,0	9,50	8,79%
		Média	8,79%
		Desvio padrão	0,88%
		Desvio médio	0,75%
		Incerteza de medição	0,36%

Fonte: Autores.

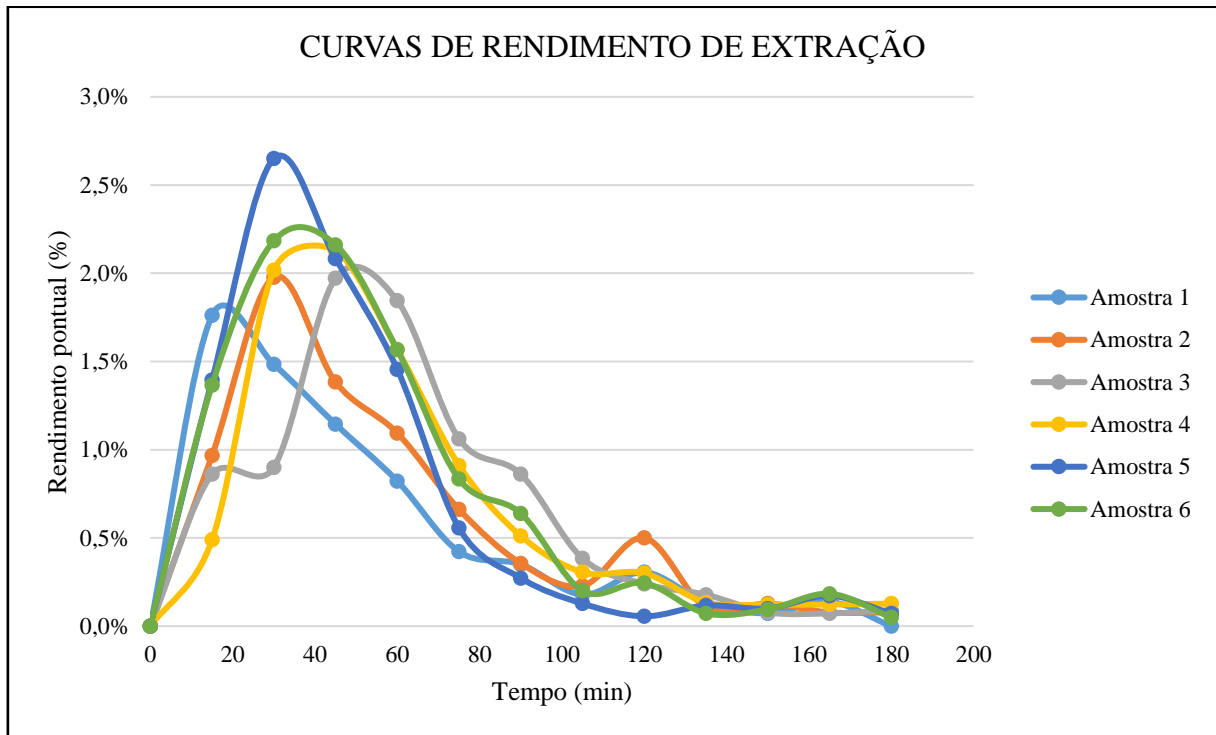
Na Figura 23, são mostradas as curvas cinéticas de extração do processo. O eixo horizontal corresponde ao tempo (15 – 180 min), e o eixo vertical corresponde aos rendimentos mássicos acumulados (razão entre a massa de óleo acumulada e a massa inicial). A análise gráfica permitiu inferir que o intervalo entre 15 e 60 min apresenta o melhor rendimento. A partir de 120 min, o extrato atingiu sua convergência.

Figura 23 – Curvas cinéticas de extração com CO₂ supercrítico a 35 MPa e 40°C usando-se 18g de borra de café como biomassa inicial de extração



Fonte: Autores.

Uma outra análise é feita de acordo com os rendimentos pontuais do processo (razão entre a massa de óleo produzida no intervalo de tempo e a massa inicial), como mostrado na Figura 24. De forma análoga, os melhores rendimentos foram obtidos nos 60 primeiros minutos, com o melhor atingido pela amostra n° 5, em 30 min (2,65%), e chegando aos valores mínimos entre 135 e 180 min.

Figura 24 – Curvas de rendimento pontual de extração com CO₂ supercrítico a 35 MPa e 40°C

Fonte: Autores.

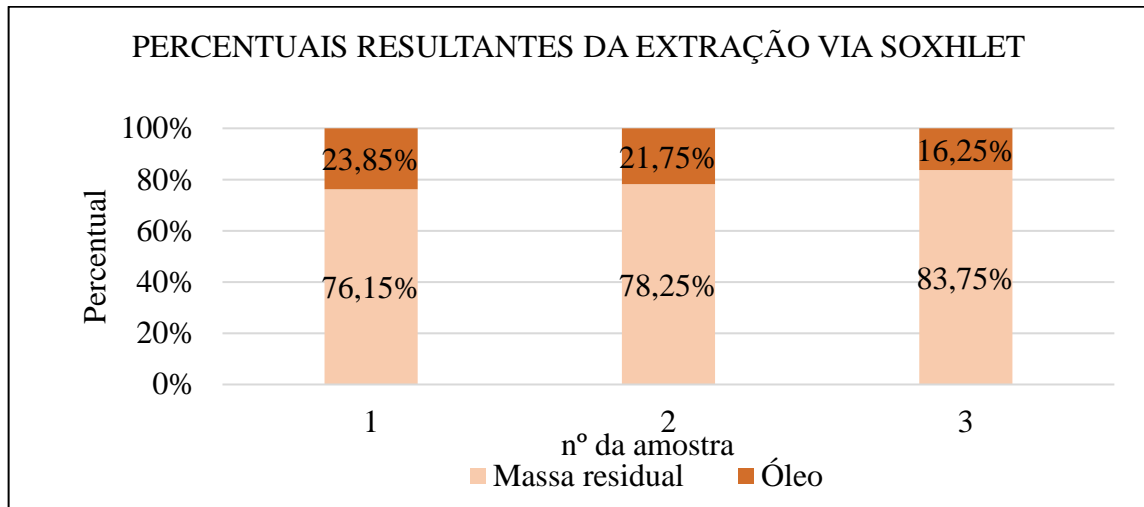
Os dados referentes à extração com Soxhlet são mostrados na Tabela 4 e na Figura 25. Uma vez que este processo permite verificar o teor máximo de lipídios que pode ser obtido da biomassa, pôde-se inferir que as amostras podem possuir até 23,85% de óleo, com um valor médio de 20,62%.

Tabela 4 – Teores de óleo (lipídios totais) obtidos via extração Soxhlet

AMOSTRA	MASSA INICIAL (g)	ÓLEO (g)	RESÍDUO (g)	TEOR ÓLEO
1	2,0 (± 0,01)	0,325 (± 0,01)	1,675 (± 0,01)	16,25%
2	2,0 (± 0,01)	0,477 (± 0,01)	1,523 (± 0,01)	23,85%
3	2,0 (± 0,01)	0,435 (± 0,01)	1,565 (± 0,01)	21,75%
Média				20,62%
Desvio médio				2,91%
Desvio padrão				3,20%
Incerteza de medição				1,85%

Fonte: Autores.

Figura 25 – Resultados percentuais da extração Soxhlet



Fonte: Autores.

Os métodos de extração de óleo via centrifugação (com éter etílico e hexano) são representados pela Figura 26, na qual são indicadas as entradas e saídas do processo em batelada. A massa de borra (1) é colocada em contato com o álcool (2), resultando ao final do processo óleo (3), álcool reciclável (4) e a massa residual de borra (5).

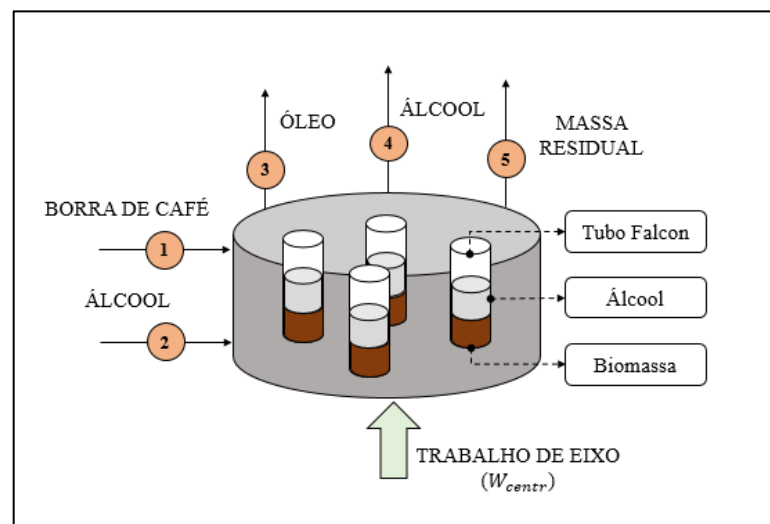
Adotando a centrífuga como volume de controle, o balanço de massa torna-se (Equação 19):

$$M_{borra} + M_{álcool} = M_{óleo} + M_{álcool} + M_{residual} \quad (19)$$

e o balanço de energia é (Equação 20):

$$\dot{E}_{sai} - \dot{E}_{entra} = \dot{W}_{centr} \quad (20)$$

Figura 26 – Volume de controle dos processos de extração de óleo via centrifugação



Fonte: Autores.

Os teores de óleo obtidos via centrifugação com éter etílico variaram entre 10,00% e 12,10%, com um valor médio de 11,12% e uma incerteza de medição de 0,35%, como apresentado na Tabela 5. Estes valores, associados ao baixo custo de processo e curto tempo dispensado, permitem apontar este método como boa alternativa para extração de óleo da borra de café.

Tabela 5 – Teores de óleo obtidos via centrifugação com éter etílico

AMOSTRA	MASSA DE BORRA (g)	ÓLEO (g)	TEOR ÓLEO
1	1 ($\pm 0,01$)	0,119 ($\pm 0,01$)	11,90%
2	1 ($\pm 0,01$)	0,107 ($\pm 0,01$)	10,70%
3	1 ($\pm 0,01$)	0,100 ($\pm 0,01$)	10,00%
4	1 ($\pm 0,01$)	0,121 ($\pm 0,01$)	12,10%
5	1 ($\pm 0,01$)	0,109 ($\pm 0,01$)	10,90%
		Média	11,12%
		Desvio Médio	0,70%
		Desvio Padrão	0,78%
		Incerteza de medição	0,35%

Fonte: Autores.

Em última análise, como evidenciado na Tabela 6, os teores de óleo obtidos via centrifugação com hexano variaram entre 6,67% e 9,07%, com valor médio de 7,63%, desvio padrão de 0,90% e incerteza de medição de 0,38%. De forma similar, o método mostrou-se como boa alternativa.

Tabela 6 – Teores de óleo obtidos via centrifugação com hexano.

AMOSTRA	MASSA DE BORRA (g)	ÓLEO (g)	TEOR ÓLEO
1	29,049 ($\pm 0,01$)	1,996 ($\pm 0,01$)	6,87%
2	29,121 ($\pm 0,01$)	2,128 ($\pm 0,01$)	7,31%
3	29,093 ($\pm 0,01$)	1,940 ($\pm 0,01$)	6,67%
4	29,140 ($\pm 0,01$)	2,397 ($\pm 0,01$)	8,23%
5	29,128 ($\pm 0,01$)	2,641 ($\pm 0,01$)	9,07%
		Média	7,63%
		Desvio Médio	0,81%
		Desvio Padrão	0,90%
		Incerteza de medição	0,38%

Fonte: Autores.

5.3 TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

A Tabela 7 mostra os resultados percentuais obtidos após a reação de transesterificação de óleo de soja (resíduo de frituras), utilizando KOH como catalisador.

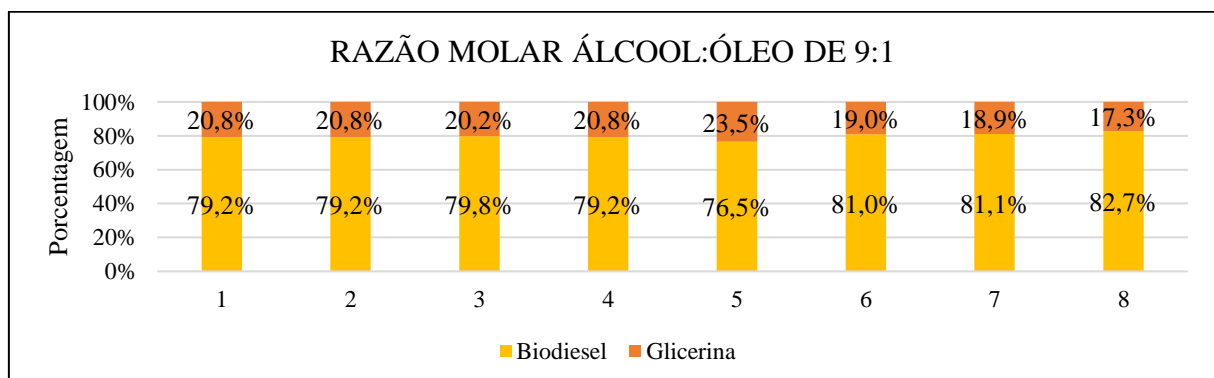
Tabela 7 – Resultados obtidos na transesterificação de óleo de soja usando KOH como catalisador

RAZÃO MOLAR ÁLCOOL/ÓLEO	GLICERINA		BIODIESEL	
	Volume (mL)	Percentual (%)	Volume (mL)	Percentual (%)
9:1	10,2	20,8%	39,0	79,2%
	10,5	20,8%	40,0	79,2%
	10,0	20,2%	39,5	79,8%
	10,5	20,8%	40,0	79,2%
	12,0	23,5%	39,0	76,5%
	10,0	19,0%	42,5	81,0%
	10,0	18,9%	43,0	81,1%
	9,0	17,3%	43,0	82,7%
18:1	30,5	48,8%	32,0	51,2%
	25,0	45,5%	30,0	54,5%
	27,0	38,6%	43,0	61,4%
	23,0	31,9%	49,0	68,1%

Fonte: Autores.

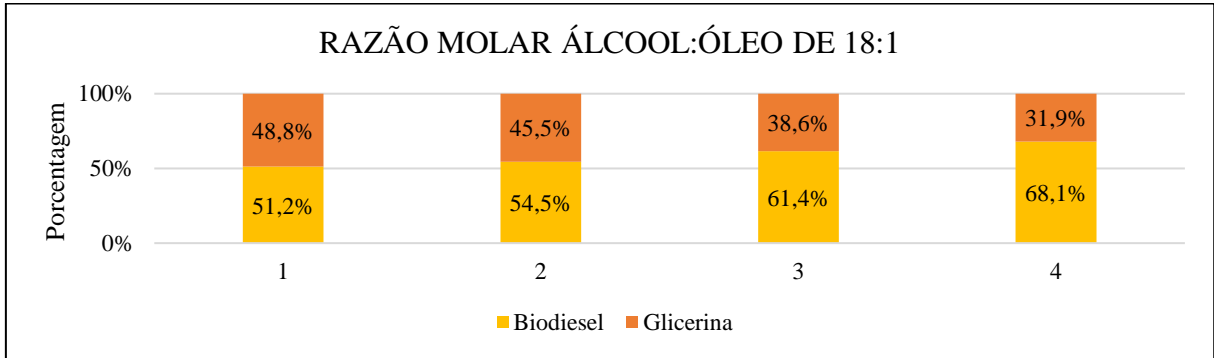
As Figuras 27 e 28 mostram um compilado com os dados da Tabela 7.

Figura 27 – Resultados percentuais da reação de transesterificação de óleo de soja com razão molar álcool:óleo de 9:1



Fonte: Autores.

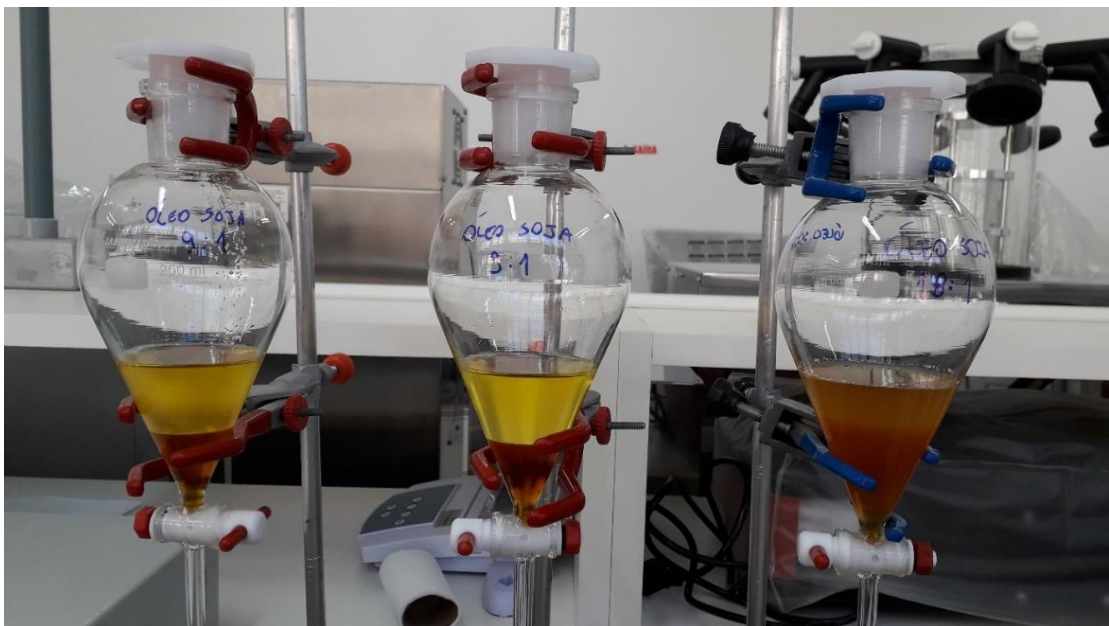
Figura 28 - Resultados percentuais da reação de transesterificação de óleo de soja com razão molar álcool:óleo de 18:1



Fonte: Autores.

Analisando-se os dados, pôde-se perceber que a menor razão molar álcool:óleo escolhida permitiu um maior percentual de biodiesel como produto, comparativamente à glicerina. Além disso, observou-se que as fases se tornaram imiscíveis mais rapidamente, como mostrado na Figura 29. O catalisador utilizado foi diluído por completo no processo. Com isso, esta etapa possibilitou indicar o parâmetro de razão molar álcool:óleo de 9:1 como de melhor escolha para transesterificação de óleo da borra de café.

Figura 29 – Amostras de glicerina e biodiesel resultantes da reação de transesterificação de óleo de soja



Fonte: Autores.

5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ

A transesterificação de óleo da borra de café gerou produtos com coloração mais escura, como evidenciado na Figura 30. A proporcionalidade biodiesel/glicerina em termos percentuais é mostrada na Tabela 8. Todas as amostras são resultantes dos mesmos parâmetros de transesterificação (tempo, razão molar álcool/óleo e catalisador), representando portanto repetições do procedimento.

Figura 30 – Produtos da transesterificação de óleo da borra de café



Fonte: Autores.

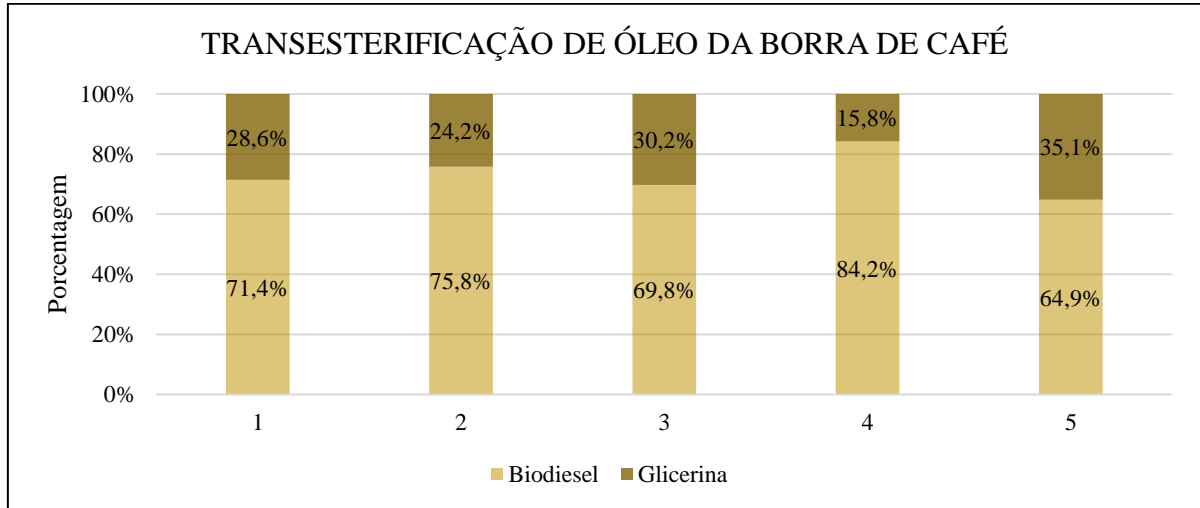
Tabela 8 – Resultados obtidos na transesterificação de óleo da borra de café usando KOH como catalisador.

AMOSTRA	GLICERINA		BIODIESEL	
	Volume (mL)	Percentual (%)	Volume (mL)	Percentual (%)
1	2,0	28,6%	5,0	71,4%
2	1,6	24,2%	5,0	75,8%
3	2,6	30,2%	6,0	69,8%
4	1,2	15,8%	6,4	84,2%
5	2,6	35,1%	4,8	64,9%
Média	2,0	26,8%	5,4	73,2%

Fonte: Autores.

A Figura 31 mostra uma apresentação gráfica dos dados obtidos. Como esperado, obteve-se um maior percentual de biodiesel nas amostras, comparado à glicerina. Esta última, entretanto, apresentou uma certa quantidade de material sedimentar, muito provavelmente resultante dos processos de extração com centrifugação.

Figura 31 – Resultados percentuais da transesterificação de óleo da borra de café



Fonte: Autores.

5.5 HIDRÓLISE SUBCRÍTICA

Os dados de experimento realizados para hidrólise subcrítica da massa seca residual da extração com CO₂ supercrítico são mostrados na Tabela 9. De acordo com os dados, o melhor percentual de açúcar resultou da condição nº iii (260°C e 10 mL/min), onde foram obtidos 0,064 g açúcar / g borra. O menor percentual ocorreu na condição nº iv (180°C e 20 mL/min), que resultou em 0,017 g açúcar / g borra.

Tabela 9 – Resultados encontrados para amostras submetidas à hidrólise

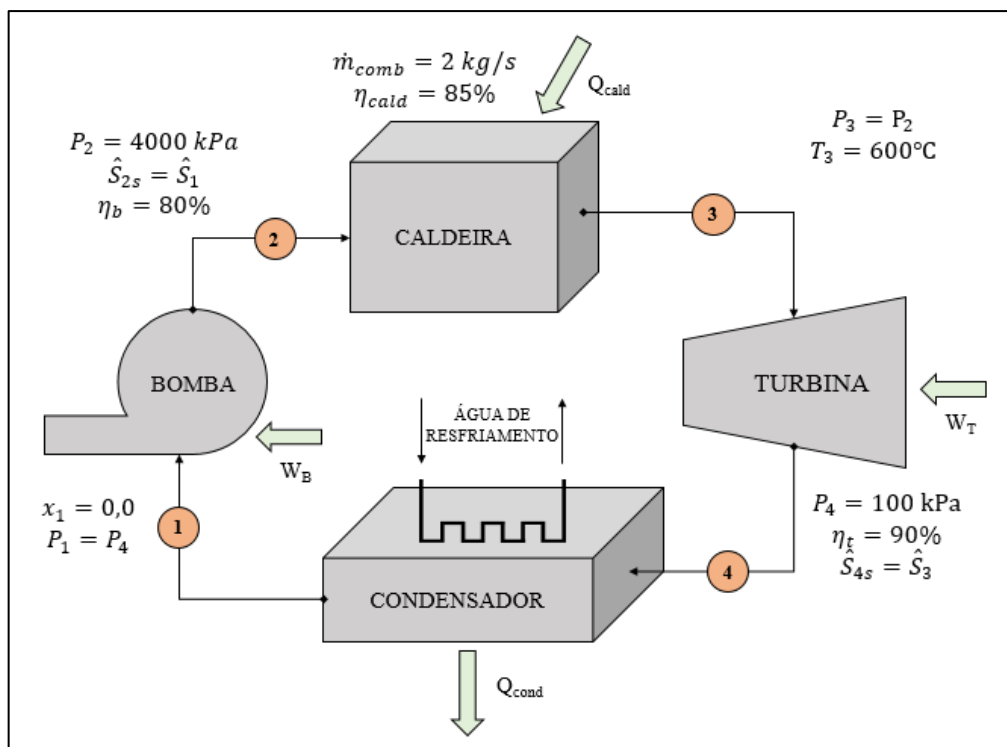
Condição	i	ii	iii	iv	iv
Temperatura (°C)	180	220	260	180	220
Vazão (mL/min)	10	10	10	20	20
Teor de açúcar (g açúcar / g borra)	0,022	0,040	0,064	0,017	0,045
Massa residual pós hidrólise (g)	5,587	4,928	2,970	7,267	6,139
Percentual de reaproveitamento	55,87%	49,13%	29,69%	72,63%	61,38%

Fonte: Autores.

5.6 PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

A Figura 32 mostra um esquema do ciclo Rankine elaborado, onde são especificadas as principais condições para os volumes de controle: (1-2) fluido de trabalho, na condição de líquido saturado e pressão de 100 kPa, é pressurizado até 4 MPa; (2-3) calor gerado pela queima da borra de café seca em uma caldeira, com vazão de 2 kg/s, aquece o fluido até a temperatura de 600°C, isobaricamente; (3-4) o vapor gerado é usado para alimentar as pás da turbina, gerando trabalho de eixo e saindo a 100 kPa; (4-1) o fluido de trabalho entra num condensador e retorna a condição de líquido, concluindo o ciclo. Considerando as eficiências isentrópicas de 90% para a turbina e 80% para a bomba, determinou-se a potência elétrica que pode ser gerada pelo sistema.

Figura 32 – Simulação do ciclo Rankine para geração de energia elétrica



Fonte: Autores.

O Quadro 6 mostra os balanços de massa e energia de cada um dos volumes de controle do ciclo. Com auxílio do software *EES*, são determinadas as entalpias específicas (\hat{H}_i) e as temperaturas (T_i) em cada um dos pontos, considerando água como fluido de trabalho. A entropia específica é indicada por \hat{S}_i e as eficiências isentrópicas da turbina e da bomba são representadas por η_t e η_b , respectivamente. O subscrito *s* indica a condição ideal. As vazões

mássicas de combustível e do fluido de trabalho são simbolizadas por \dot{m}_{comb} e \dot{m}_{fluido} . Os calores fornecido pela caldeira e rejeitado pelo condensador são indicados por \dot{Q}_{cald} e \dot{Q}_{cond} . Os valores encontrados foram:

$$\hat{H}_1 = 417,4 \text{ kJ/kg}; \hat{S}_1 = 1,302 \text{ kJ/kgK}; T_1 = 99,6^\circ\text{C} \quad (21)$$

$$\hat{H}_{2s} = 421,3 \text{ kJ/kg}; \hat{S}_{2s} = \hat{S}_1; T_2 = 99,8^\circ\text{C}; \hat{H}_2 = \frac{\hat{H}_{2s} - \hat{H}_1}{\eta_b} + \hat{H}_1 = 422,3 \text{ kJ/kg} \quad (22)$$

$$\hat{H}_3 = 3674,3 \text{ kJ/kg}; \hat{S}_3 = 7,369 \text{ kJ/kgK}; T_3 = 600^\circ\text{C} \quad (23)$$

$$\hat{H}_{4s} = 2678,9 \text{ kJ/kg}; \hat{S}_{4s} = \hat{S}_3; T_4 = 101,5^\circ\text{C}; \hat{H}_4 = \eta_t \cdot (\hat{H}_{4s} - \hat{H}_3) + \hat{H}_3 = 2778,4 \text{ kJ/kg} \quad (24)$$

Quadro 6 – Balanços de energia para o ciclo Rankine

VOLUME DE CONTROLE	EQUAÇÕES
Bomba	$\dot{W}_b = \dot{m}_{fluido}(\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \quad (25)$
Caldeira	$\dot{Q}_{cald} = \dot{m}_{fluido}(\hat{H}_3 - \hat{H}_2) \quad (26)$
	$\dot{Q}_{cald} = \dot{m}_{comb} \cdot PCS_{comb} \cdot \eta_{cald} \quad (27)$
Turbina	$\dot{W}_t = \dot{m}_{fluido}(\hat{H}_3 - \hat{H}_4) \quad (28)$
Condensador	$\dot{Q}_{cond} = \dot{m}_{fluido}(\hat{H}_4 - \hat{H}_1) \quad (29)$

Fonte: Autores.

Segundo reportado pela bibliografia, o PCS (poder calorífico superior) da borra de café é de 19,9 MJ/kg (CALDEIRA, 2015). Combinando as equações (26) e (27) do Quadro 7, obtém-se a vazão mássica requerida para a água (\dot{m}_{fluido}).

$$\dot{m}_{fluido}(\hat{H}_3 - \hat{H}_2) = \dot{m}_{comb} \cdot PCS_{comb} \cdot \eta_{cald} \quad (30)$$

$$\dot{m}_{fluido} = \frac{\dot{m}_{comb} \cdot PCS_{comb} \cdot \eta_{cald}}{(\hat{H}_3 - \hat{H}_2)} = \frac{2 \text{ kg/s} \cdot 19900 \text{ kJ/kg} \cdot 0,85}{3674,3 \text{ kJ/kg}} \quad (31)$$

$$= 9,21 \text{ kg/s}$$

Aplicando a vazão encontrada (30) em (27), tem-se o trabalho da turbina:

$$\dot{W}_t = \dot{m}_{fluido}(\hat{H}_3 - \hat{H}_4) = 9,21 \text{ kg/s} (3674,3 - 2778,4) \text{ kJ/kg} \rightarrow \dot{W}_t = 8251,24 \text{ kW} \quad (32)$$

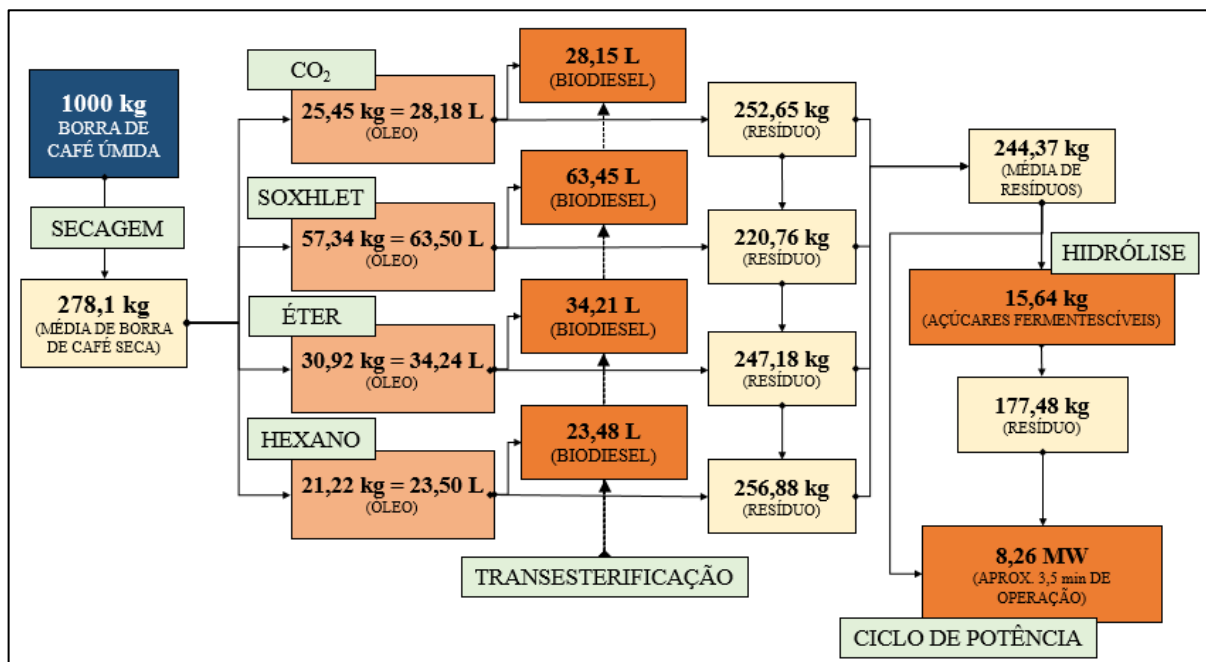
O rendimento térmico do ciclo é:

$$\eta_{t\acute{e}rmico} = \frac{\dot{W}_t - \dot{W}_b}{\dot{Q}_{cald}} = \frac{(\hat{H}_3 - \hat{H}_4) - (\hat{H}_2 - \hat{H}_1)}{\hat{H}_3 - \hat{H}_2} \quad (33)$$

$$= \frac{(3674,3 - 2778,4) - (422,3 - 417,4)}{3674,3 - 422,3} \rightarrow \eta_{t\acute{e}rmico} = 27,4\%$$

Como forma de melhor visualizar os procedimentos, na Figura 33 é mostrado um fluxograma envolvendo os rendimentos dos processos e a quantidade possível de produção dos produtos, considerando os resultados médios de rendimento. Tomando por base um total de 1000 kg de borra de café úmida, é possível obter até 278,1 kg de borra seca, da qual podem ser extraídos entre 21,22 e 57,34 kg de óleo, o que equivale entre 23,50 e 63,50 L. Com este montante, podem ser produzidos até 63,45 L de biodiesel. A massa seca residual dos processos de extração resultaria em até 256,88 kg reaproveitáveis para outros fins, com um valor médio de 244,37 kg. Com este montante, é possível produzir extratos fermentescíveis com 15,64 kg de açúcar (0,064 kg de açúcar / kg de borra), gerando-se 177,48 kg reaproveitáveis. Somando-se as massas residuais reaproveitáveis, a usina termelétrica dimensionada poderia gerar trabalho de 8,26 MW em sua turbina durante 3,5 min de operação. A efetividade de conversão desta potência em energia elétrica dependerá, entre outros fatores, da eficiência dos dispositivos geradores.

Figura 33 – Fluxograma com os principais produtos do processo (para 1000 kg de borra de café úmida)



Fonte: Autores.

6 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A execução deste trabalho permitiu avaliar diferentes métodos de extração de óleo, usualmente empregados em laboratório. Apesar das dificuldades encontradas, a análise dos resultados permitiu comprovar a possibilidade de geração de energia a partir da borra de café, através da geração de produtos importantes, como biodiesel e açúcares fermentáveis a etanol.

O tempo dispensado na execução deste projeto é um dos principais pontos a serem destacados, associado às necessidades específicas dos equipamentos (alguns dos trocadores de calor envolvidos levaram várias horas apenas para atingir o equilíbrio térmico, demandando dias inteiros para realização dos processos). De forma correlata, o custo dos equipamentos e processos envolvidos é um fator que precisa ser levado em consideração para uma possível aplicabilidade industrial da planta.

Visando a criação de uma planta industrial, é necessária uma análise criteriosa e aprofundada, integrando desde a captação dos recursos (matéria-prima, dispositivos de extração, reatores, etc.) até a logística de produção e distribuição. Neste caso, incentivos financeiros, tanto da iniciativa privada quanto dos órgãos públicos, poderão comprovar, em termos práticos, a viabilidade do processo para comercialização dos produtos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para trabalhos futuros, citam-se:

- Análise exergética dos processos de extração dos compostos de interesse (óleo e açúcares) e das reações envolvidas;
- Comparar diferentes qualidades de café (de acordo com torra, moagem, origem, etc.) para as finalidades do trabalho;
- Estudo de viabilidade econômica, tanto dos procedimentos já realizados, quanto de novos que se façam necessários visando a aplicabilidade industrial;
- Otimização dos processos de extração de óleo, variando temperatura, pressão, tempo de extração ou ainda velocidade de eixo (para métodos de centrifugação);
- Criação de um protótipo, em pequena escala, de uma central termelétrica, movida a queima da borra de café, para melhor representar e visualizar o ciclo de potência a vapor simulado neste trabalho;
- Verificação da conformidade do biodiesel produzido em relação a norma RANP 07/2008, da ANP, utilizando métodos disponíveis na bibliografia.

REFERÊNCIAS

ABAIDE, Ederson R. et al. **Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode**. Journal of Cleaner Production, Elsevier, n. 209, p. 386-397, 2019.

ALMEIDA, D. T. L.; SPAGARINO, G. **Estudo da viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo de borra de café extraído com etanol**. 2012. 117 f. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. **Biodiesel e alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel**. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras, IF Fluminense, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

ARAUJO, Micheli N. **Extração de óleo de borra de café usando dióxido de carbono supercrítico e etanol (scCO₂+EtOH)**. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

Brasil deve elevar mistura de biodiesel para 15% até 2023. BiodieselBR, Curitiba, nov. 2019. Disponível em: < <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/brasil-deve-elevar-mistura-de-biodiesel-para-15-ate-2023-movimento-impulsiona-demanda-por-soja-131119>>. Acesso em: 18 abr. 2020.

Brasil Rural. **Brasil pode se tornar o maior consumidor de café**. [S.l.]: 2019. Disponível em: <<https://radios.ebc.com.br/brasil-rural/2019/04/o-brasil-pode-em-breve-se-tornar-o-maior-consumidor-de-cafe>>. Acesso em: 18 abr. 2020.

CABRAL, Mariana Szente; MORIS, Virginia Aparecida da Silva. **Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos**. 30º ENEGEP, São Carlos: 2010.

CAETANO, N.; CALDEIRA, D.; MATA, T. **Valorização do óleo da borra de café através da produção de biodiesel por catálise enzimática**. APESB, Porto, 2016.

CALDEIRA, Diana C. A. **Valorização da borra de café: otimização da produção de biodiesel por Catálise Enzimática**. 2015. 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2015.

CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. (Ed.). **Complexo agroindustrial de biodiesel no Brasil: Competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010.

ÇENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A. **Termodinâmica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. 1048 p.

CETESB. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 1999**. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria de Meio Ambiente, São Paulo, 2000.

CONFORTIN, Tássia C. et al. **Oil yields, protein contents, and cost of manufacturing of oil obtained from different hybrids and sowing dates of canola**. Journal of Environmental Chemical Engineering, Elsevier, n. 7, 2019.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; GÓMEZ, E. O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2014.

DANTAS, I. M. F. **Óleo da borra de café: determinação do EHL, ação promotora de absorção de fármacos e efeito hidratante na pele humana**. 2016. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

ECODEBATE. **O impressionante crescimento da população humana através da história**. Revista IHU, [S.l.]: 2017. Disponível em: <<http://www.ihu.unisinos.br/maisnoticias/noticias/566517-o-impressionante-crescimento-da-populacao-humana-atraves-da-historia>>. Acesso em: 20 abr. 2020.

EMBRAPA. **Produção dos Cafés do Brasil da espécie arábica corresponde a 47% da mundial**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/50525698/producao-dos-cafes-do-brasil-da-especie-arabica-corresponde-a-47-da-mundial#:~:text=O%20Brasil%2C%20que%20%C3%A9%20o,produ%C3%A7%C3%A3o>>

20mundial%20no%20presente%20exerc%C3%ADcio.>. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília: 2020. Acesso em 19 jan. 2021.

Emissão de Gases Poluentes e Biodiesel. BiodieselBR, Curitiba, jan. 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/gases/emissoes>>. Acesso em: 21 abr. 2020.

FERREIRA, Lucas Tadeu; SANTOS, Jamilsen. **Safra mundial do ano-cafeeiro 2018-2019 atinge 174,5 milhões de sacas.** EMBRAPA, Brasília, 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/46165397/safra-mundial-do-ano-cafeeiro-2018-2019-atinge-1745-milhoes-de-sacas>>. Acesso em: 22 abr. 2020.

FERREIRA, S. L. C.; LÔBO, I. P.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Química Nova, Brasília, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

G1. **Borra de café é usada para geração de energia em fábrica de Araras, SP.** São Carlos, 2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/noticia/2014/06/borra-de-cafe-e-usada-para-geracao-de-energia-em-fabrica-de-araras-sp.html>>. Acesso em: 19 jan. 2021.

GOLDEMBERG, José. **Biomassa e energia.** Química Nova, Brasília, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

International Energy Agency (IEA). **World Energy Balances 2020.** Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TPESbySource>>. Acesso em: 22 fev. 2021.

EMBRAPA. **Sumário Executivo – Café.** Disponível em: <http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/informe_estatistico/Sumario_Cafe_Agosto_2019.pdf>. Brasília, 2019. Acesso em: 02 jan. 2020.

MOURA, Cleber Luiz. **Extração e caracterização da composição lipídica da borra de café e o estudo do potencial aproveitamento deste resíduo.** 2016. 58 f. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, Londrina, 2016.

ONU News. **ONU prevê que cidades abriguem 70% da população mundial até 2050.** Organização das Nações Unidas, 2019. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2019/02/1660701>>. Acesso em: 19 jan. 2021.

PACHECO, Thályta Fraga. **Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração.** Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011.

PAIVA, J. M. F. et al. **Utilização de resíduos de borra de café e serragem na moldagem de briquetes e avaliação de propriedades.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 20, n. 2, p. 550-560, 2015.

PRETO, Elio Veit; MORTOZA, Gladson Lima. **Geração de energia elétrica utilizando biomassa.** 2010. 72 f. Dissertação (Graduação em Engenharia Elétrica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

SANTOS, Antônio Carlos. **A influência do uso do etanol combustível nas emissões dos gases do efeito estufa nos motores do ciclo Otto.** 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2008.

SANTOS, Denise M. **Desenvolvimento de método para a obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial.** 2010. 55 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SHELL. **A Grã-Bretanha desperta para a energia do café.** Disponível em: <<https://www.shell.com.br/energia-e-inovacao/make-the-future/bio-bean.html>>. [s.l.], [s.i.]. Acesso em: 19 jan. 2021.

SPLABOR – Equipamentos para laboratórios. Presidente Prudente, 2017. Disponível em: <<https://www.splabor.com.br/blog/vidraria/como-funciona-o-extrator-de-soxhlet-saiba-mais/>>. Acesso em: 19 jan. 2021.

Uso do etanol evitou a emissão de 535 milhões de toneladas de CO₂eq em 16 anos. UNICA, [S.l.]: 2019. Disponível em: <<https://unica.com.br/noticias/uso-do-etanol-evitou-a-emissao-de-535-milhoes-de-toneladas-de-co2eq-em-16-anos/>>. Acesso em: 21 abr. 2020.

VIEIRA, T. F. S.; REGINATO, M. A. B. **Novos usos agregam valor à glicerina residual do biodiesel.** Visão Agrícola, n. 8, jan./jun. 2008.

ZANELA, Eduardo; DONADUZZI, Regina. **Obtenção de ésteres metílicos a partir da borra de café.** 2015. 40 f. Dissertação (Trabalho de conclusão de curso – Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.