



Viabilidade técnica e econômica de biorrefinaria de sementes de açaí: produção de manose

Fernanda Thimoteo Azevedo Jorge

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Ayla Sant'Ana da Silva

George Victor Brigagão

Dezembro de 2020

VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DE BIORREFINARIA DE SEMENTES DE AÇAÍ: PRODUÇÃO DE MANOSE

Fernanda Thimoteo Azevedo Jorge

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

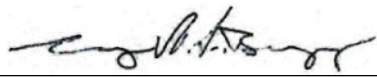

Profª Maria Alice Zarur Coelho, D.Sc.


Newton Libanio Ferreira, D.Sc.

Orientado por:


Profª Ofélia de Queiroz Fernandes Araujo, D.Sc.


Ayla Sant'Ana da Silva, D.Sc.


George Victor Brigagão, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2020

Jorge, Fernanda Thimoteo Azevedo.

Viabilidade técnica e econômica de biorrefinaria de sementes de açaí: produção de manose / Fernanda Thimoteo Azevedo Jorge – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xi, 114 p; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ayla Sant’Ana da Silva e George Victor Brigagão.

1. Semente de açaí 2. Manose 3. Biorrefinaria. 4. Co-geração 5. Análise econômica.
I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes (Orient.). II. da Silva, Ayla Sant’Ana (Coorient.).
III. Brigagão, George Victor (Coorient.). IV. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
Escola de Química. V. Viabilidade técnica e econômica de biorrefinaria de sementes
de açaí: produção de manose

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo amor incondicional, pelos exemplos de dedicação e perseverança e pela motivação e apoio constantes para que eu sempre sonhe grande, me desafie e me desenvolva.

Ao meu namorado, Daniel, por sempre me apoiar, motivar e aconselhar com tanto amor, carinho e compreensão.

A todos os amigos que fiz na Escola de Química, pela amizade, companheirismo e por toda a ajuda ao longo da faculdade.

Às minhas amigas Giovanna, Isabela, Camila e Isabella, pelos muitos momentos bons compartilhados, pelas risadas, conselhos e apoio ao longo de anos e anos de amizade.

Ao meu gestor, Rodrigo, e aos meus amigos e colegas de trabalho do estágio, com os quais tive a honra de trabalhar e que muito contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus orientadores, Ofélia, Ayla e George, pelos ensinamentos, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho e pela confiança depositada em mim.

À Prof^a Elba Bon, à Prof^a Suely Freitas e à equipe do laboratório Bioetanol, que me acolheram como aluna de Iniciação Científica e que contribuíram muito para o meu desenvolvimento acadêmico.

À minha amiga e orientadora durante a Iniciação Científica, Marcella Souza, por me introduzir ao mundo das biorrefinarias, por me inspirar como exemplo de profissional, pelos aprendizados e pelas muitas oportunidades que me apresentou.

A todos os professores que tive durante toda a minha vida, que contribuíram para a minha formação como cidadã, como Engenheira Química e como profissional.

A todos que tornaram possível a realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DE BIORREFINARIA DE SEMENTES DE AÇAÍ: PRODUÇÃO DE MANOSE

Fernanda Thimoteo Azevedo Jorge

Dezembro, 2020

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Ayla Sant'Ana da Silva

George Victor Brigagão

A semente de açaí é um resíduo da produção de polpa de açaí e representa de 75% a 85% da massa total do fruto. O Brasil é o maior produtor mundial de açaí e estima-se que cerca de 1,3 milhão de toneladas da semente residual são geradas anualmente na região amazônica, sendo grande parte descartada inapropriadamente, resultando em um problema ambiental e urbano. A semente de açaí é rica em manose, um açúcar bioativo com aplicações nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Além disso, possui compostos polifenólicos com alto poder antioxidante e diversas propriedades farmacológicas. Este trabalho desenvolve e avalia economicamente uma biorrefinaria para aproveitamento integral de 15,76 mil t/ano de sementes de açaí para produção de manose (5,20 mil t/ano) como produto principal e extrato polifenólico (1,73 mil t/ano) e xarope de açúcares (4,37 mil t/ano) como coprodutos, além de utilizar 23,64 mil t/ano de sementes para co-geração, gerando 0,81 MW de energia elétrica excedente. A análise utiliza Aspen Plus V8.8 para obter os balanços de massa e energia do processo. Com os resultados de simulação, os principais equipamentos de processo são dimensionados, embasando a estimativa de investimento da biorrefinaria, calculado em US\$ 64,21 milhões, com valor presente líquido de US\$ 140,86 milhões ao final de 20 anos de operação e *payback* descontado de 3,14 anos de operação.

Palavras-chave: semente de açaí, manose, biorrefinaria, co-geração, análise econômica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	AÇAÍ.....	4
2.1.1	Produção e mercado	4
2.1.2	Características botânicas.....	5
2.1.3	Processo de despulpamento	6
2.2	SEMENTE DE AÇAÍ.....	7
2.2.1	Características da biomassa.....	9
2.2.2	Composição química	13
2.3	MANOSE.....	15
2.4	MANANO-OLIGOSSACARÍDEOS	18
2.5	ESTRUTURA QUÍMICA DAS MANANAS	19
2.6	HIDRÓLISE DE MANANAS	22
2.7	HIDRÓLISE ÁCIDA	25
2.7.1	Hidrólise ácida de biomassas lignocelulósicas	25
2.7.2	Fator de severidade combinado	29
2.7.3	Reatores de pré-tratamento com ácido diluído.....	30
2.7.4	Hidrólise ácida de mananas.....	33
2.8	HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	35
2.9	SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE MANOSE.....	37
2.10	EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS	39
3	PREMISSAS E DEFINIÇÕES.....	45
3.1	CAPACIDADE DA PLANTA E DISPONIBILIDADE DE MATÉRIA-PRIMA...45	
3.2	CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA	46
3.3	PREPARAÇÃO DO AMBIENTE DE SIMULAÇÃO.....	47
4	DETALHAMENTO DO PROCESSO.....	49
4.1	ACONDICIONAMENTO DA BIOMASSA	49
4.2	EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	52
4.3	HIDRÓLISE ÁCIDA	56
4.3.1	Adaptação das condições de bancada para simulação industrial.....	57
4.3.2	Dimensionamento	60
4.4	HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	65
4.5	PURIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO	66

4.6	COMBUSTÃO	73
5	ANÁLISE ECONÔMICA.....	77
5.1	INVESTIMENTO TOTAL.....	77
5.2	CUSTO OPERACIONAL.....	83
5.2.1	Preços dos materiais	83
5.2.2	Cálculo do custo operacional.....	85
5.3	FLUXO DE CAIXA.....	89
5.4	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	90
6	CONCLUSÃO	93
7	REFERÊNCIAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do fruto açaí. (1) Fotografia de seção transversal do fruto (Fonte: Ayla Sant'Ana da Silva). (2) Diagrama do fruto em seção transversal, com estruturas indicadas. (3) Microscopia do pericarpo, com números correspondentes a (2). Barra = 200 µm. Adaptado de PESSOA et al. (2010).	6
Figura 2. Semente de açaí com fibras (a), sementes (b) e fibras (c) separadas (MONTEIRO et al., 2019).	7
Figura 3. Composição química média da semente de açaí.....	15
Figura 4. Estruturas químicas da D-glicose e D-manose (WU; ZHANG; MU, 2019) .	15
Figura 5. Estrutura química da manana linear. Unidades de manose (M) são ligadas pelos carbonos C1 e C4 por ligações do tipo β -1,4 (HOLTZAPPLE, 2003)	20
Figura 6. Estruturas químicas de glucomananas a) sem ramificação, com resíduos de manose (M) e glicose (G) ligados por ligações β -1,4, e b) com resíduos de galactose (L) ramificados em ligações α -1,6 e α -1,3, além resíduos de manose acetilados (M•) na cadeia principal. (HOLTZAPPLE, 2003).	21
Figura 7. Estrutura química de galactomananas. Unidades de manose (M) são ligadas por ligações β -1,4 na cadeia principal e unidades de galactose (L) são ramificadas com ligações α -1,6. (HOLTZAPPLE, 2003).	22
Figura 8. Estrutura química de galactoglucomananas. Unidades de manose (M) e glicose (G) são ligadas por ligações β -1,4 na cadeia principal, que pode conter resíduos acetilados (M• e G•), e unidades de galactose (L) são ramificadas com ligações α -1,6 (HOLTZAPPLE, 2003)	22
Figura 9. <i>Design</i> de sistema de pré-tratamento com reator horizontal (HUMBIRD et al., 2011).	33
Figura 10. Estrutura química de taninos condensados do tipo B (ROPIAK; RAMSAY; MUELLER-HARVEY, 2016)	40
Figura 11. Esquema de processamento da semente de açaí	49
Figura 12. Fluxograma da seção de acondicionamento da semente de açaí (S-100)	50
Figura 13. Fluxograma da seção de extração de compostos fenólicos (S-200)	53
Figura 14. Extrator contínuo de correia perfurada (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011)	54
Figura 15. Fluxograma da seção de hidrólise ácida (S-300)	57

Figura 16. Correlação entre severidade da hidrólise ácida, recuperação de manose no hidrolisado e recuperação de sólidos insolúveis	58
Figura 17. Correlação entre pH e concentração de ácido	59
Figura 18. Valores de temperatura, tempo de residência e concentração de ácido para um fator de severidade combinado de 1,44	59
Figura 19. Fluxograma da seção de hidrólise enzimática (S-400).....	66
Figura 20. Representação esquemática de um sistema de cromatografia em leito móvel simulado (VIGNESH et al., 2016)	68
Figura 21. Evaporador de múltiplo efeito (HUGOT, 1986).....	71
Figura 22. Solubilidade de manose e glicose em soluções etanol-água. Elaboração própria a partir de dados de Alves; Almeida; Giulietti (2007) e Gong et al. (2012)....	72
Figura 23. Geração de potência por Ciclo Rankine simples (S-600).....	74
Figura 24. Distribuição do investimento fixo da biorrefinaria por seção	80
Figura 25. Valor presente líquido ao longo do tempo de projeto para o caso base...	90
Figura 26. Influências do investimento fixo de capital e dos preços de enzimas, semente de açaí, manose e extrato polifenólico sobre o valor presente líquido	91
Figura 27. Impacto do preço da manose sobre o tempo de <i>payback</i> descontado do projeto	92
Figura 28. Fluxograma da seção de extração de fenóis.....	110
Figura 29. Fluxograma da seção de hidrólise ácida	111
Figura 30. Fluxograma da seção de hidrólise enzimática.....	112
Figura 31. Fluxograma da seção de purificação e concentração	113
Figura 34. Fluxograma da seção de co-geração	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Diâmetro, massa e densidade de sementes de açaí	10
Tabela 2. Composição mássica da semente de açaí.	14
Tabela 3. Propriedades físico-químicas da manose (HU et al., 2016)	16
Tabela 4. Revisão de resultados experimentais em hidrólise de mananas.....	24
Tabela 5. Distribuição de manose e manano-oligossacarídeos (MOS) no hidrolisado de borra de semente de café com diferentes graus de severidade (FULGER et al., 1985)	35
Tabela 6. Métodos e resultados de extração de compostos fenólicos de biomassas residuais	43
Tabela 7. Composição mássica da semente de açaí utilizada na simulação	46
Tabela 8. Dados do secador rotativo.....	51
Tabela 9. Condições operacionais de extração de compostos fenólicos	52
Tabela 10. Premissas e resultados dos evaporadores de filme descendente de triplo efeito.....	55
Tabela 11. Dados e premissas de operação do spray dryer	56
Tabela 12. Condições operacionais do reator de hidrólise ácida	60
Tabela 13. Reações da hidrólise ácida e conversões utilizadas.	60
Tabela 14. Dados e premissas do sistema de hidrólise ácida.....	62
Tabela 15. Características dimensionais do tanque de impregnação e reator de parafuso	64
Tabela 16. Condições operacionais da hidrólise enzimática	65
Tabela 17. Reações da hidrólise enzimática e conversões utilizadas.....	65
Tabela 18. Especificações do filtro a vácuo de esteira para separação do hidrolisado	66
Tabela 19. Vazões e composições mássicas dos hidrolisados	67
Tabela 20. Frações de separação dos componentes do hidrolisado na corrente purificada de extrato	69
Tabela 21. Vazões volumétricas do sistema de cromatografia em leito móvel simulado	69
Tabela 22. Correntes de carga e saídas do sistema de cromatografia em leito móvel simulado.....	70

Tabela 23. Especificações do evaporador de quádruplo efeito	71
Tabela 24. Vazões de alimentação e de produto da cristalização.....	73
Tabela 25. Premissas e condições para a combustão e geração de energia elétrica	75
Tabela 26. Detalhamento do investimento total da planta por seção	80
Tabela 27. Lista de equipamentos e custos FOB e de módulo	81
Tabela 28. Preços dos produtos, matéria-prima e utilidades do processo	84
Tabela 29. Resumo dos custos de utilidades e matéria-prima	86
Tabela 30. Custos anuais de utilidades por seção da biorrefinaria, em US\$/ano	87
Tabela 31. Detalhamento dos custos operacionais.....	87
Tabela 32. Detalhamento do consumo e custo de utilidades no processo.....	88
Tabela 33. Detalhamento da receita por produto para o caso base	89
Tabela 34. Resumo dos principais resultados econômicos da biorrefinaria para o caso base.....	90

1 INTRODUÇÃO

As matérias-primas fósseis são a base atual para a produção de produtos químicos, combustíveis e energia elétrica. No entanto, diversos fatores apontam a necessidade de transição para uma bioeconomia, uma economia baseada em matérias-primas de origem biológica, que seja ambiental, econômica e socialmente sustentável. Alguns desses fatores incluem metas de muitos países de segurança energética (diminuir dependência de petróleo importado e vulnerabilidade à volatilidade de preços), as questões climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, além da necessidade de estimular o desenvolvimento regional e rural (DE JONG et al., 2012; LYND et al., 2005).

Esse contexto tem motivado esforços na utilização de biomassas como matérias-primas. Entende-se por biomassa qualquer material orgânico frequentemente produzido, como culturas agrícolas, resíduos agroindustriais, microbianos, da silvicultura, da aquicultura e até resíduos sólidos urbanos e esgotos. Assim, surge a definição de biorrefinaria, que consiste no processamento sustentável de biomassa em uma gama de produtos comercializáveis (alimentos, ração animal, produtos químicos e materiais) e energia (combustíveis, eletricidade e calor de utilidade) (DE JONG et al., 2012).

Os resíduos agroindustriais e florestais destacam-se como matérias-primas potenciais, pois não competem por terras aráveis com a produção de alimentos e rações, são gerados em grande quantidade e sua utilização evita o acúmulo de resíduos que geram problemas ambientais. A grande variedade dessas biomassas possibilita a diversificação e descentralização do fornecimento de produtos químicos e energia, encorajando a suficiência e independência energética a nível nacional e local (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010).

O Brasil é um dos maiores produtores de resíduos agroindustriais do mundo e possui uma imensa variedade de biomassas disponíveis (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010; PAULA; TRUGILHO; BIANCHI, 2011). Os resíduos gerados em maior volume são as palhas de cereais (caules, folhas e bainhas das folhas) (TRIPATHI et al., 2019), contudo, biomassas produzidas em escala menor também devem ser alvo de atenção como matérias-primas locais, que podem possibilitar soluções para a produção de produtos químicos, combustíveis e eletricidade, além de promover o desenvolvimento

sustentável em regiões rurais e urbanas diversas (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010; RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015).

Os resíduos do processamento do açaí são um exemplo de biomassa residual local, típica da região amazônica, e com alto potencial de aproveitamento integral em uma biorrefinaria. O Brasil é o maior produtor mundial de açaí, com uma produção de 1,73 milhão de toneladas em 2018 (IBGE, 2018), que se concentra principalmente no estado do Pará, responsável por 92% da produção brasileira. O principal produto obtido do açaí é a polpa, altamente nutritiva, e cujo mercado sofreu significativa expansão nas últimas décadas para novos centros de consumo no país e no exterior (OLIVEIRA, 2016). Contudo, a polpa comercializada corresponde apenas a aproximadamente 13-16% da massa seca do fruto; enquanto a semente e as fibras, que constituem cerca de 75-85% da sua massa, são resíduos não aproveitados (PESSOA et al., 2010). Dessa forma, cerca de 1,3 milhão de toneladas de semente de açaí se acumulam anualmente em cidades no norte do Brasil, representando um problema ambiental e social, porém constituindo também uma grande oportunidade de aproveitamento e de desenvolvimento local sustentável (MONTEIRO et al., 2019).

Alguns estudos já avaliaram a utilização de sementes de açaí para compostagem (TEIXEIRA et al., 2005), para produção de extratos ricos em polifenóis com atividade biológica potencial (RODRIGUES et al., 2006) e para geração de energia através de queima ou gaseificação (ITAI et al., 2014; LUCZYNSKI, 2008). Contudo, para máxima valoração desse resíduo, é necessário utilizar uma abordagem de processamento em biorrefinaria, em que se fraciona a biomassa em produtos de baixo e alto valor agregado. O processamento da biomassa em mais de um produto é uma grande vantagem inerente às biorrefinarias: o preço do produto principal é reduzido se houver a produção de coprodutos de menor volume e maior valor agregado, assim como o custo de produção de um produto de alto valor agregado é reduzido (em comparação a uma planta dedicada a ele) se houver um produto principal de maior volume que possibilita uma economia de escala (LYND et al., 2005).

Para fracionar a biomassa em produtos de interesse, é essencial conhecer a sua composição química. Contudo, apenas recentemente a composição da semente de açaí foi elucidada (MONTEIRO et al., 2019). Trabalhos anteriores relataram que as sementes de açaí continham grandes quantidades de carboidratos (~ 70%), sendo a celulose o principal polissacarídeo. Entretanto, o trabalho de Monteiro et al. (2019)

corroborou a composição química previamente encontrada por Rambo e colaboradores (2015), confirmando que o principal polissacarídeo presente na semente é a manana, um polímero de manose (RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015). Os principais componentes da semente de açaí são: manose (52-58%), lignina (17-20%), extrativos (9-15%) e glicose (7-9%) (MONTEIRO et al., 2019; RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015). Esse alto conteúdo de manana torna a semente de açaí um material valioso e inexplorado.

Monteiro et al. (2019) propuseram um processo para obtenção da manose a partir da biomassa, empregando uma etapa de hidrólise com ácido diluído seguida de uma etapa de hidrólise enzimática com mananases. Até então, não havia relatos na literatura sobre a liberação da manose a partir de sementes de açaí, porém este é um açúcar com alto potencial para ser um ingrediente funcional, com propriedades biológicas de grande interesse nas indústrias cosmética, farmacêutica e alimentícia (HU et al., 2016).

O processo proposto por Monteiro et al. (2019) foi utilizado como base para desenvolver a biorrefinaria analisada neste trabalho, que visa produzir manose como produto principal, além de um extrato de polifenóis, um xarope de açúcares e energia elétrica. O *software* Aspen Plus V8.8 foi utilizado para a simulação das operações unitárias do processo e para o cálculo dos balanços de massa e energia. Assim, o presente trabalho objetiva desenvolver o conceito de biorrefinaria aplicado à semente de açaí e avaliar a sua viabilidade técnica e econômica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇAÍ

2.1.1 Produção e mercado

O açaí é um alimento altamente nutritivo, rico em ácidos graxos monoinsaturados, proteínas e fibras (NASCIMENTO et al., 2008), e é considerado uma superfruta devido ao seu elevado conteúdo de antioxidantes, que resultam em diversas propriedades interessantes para prevenção de doenças (HEINRICH; DHANJI; CASSELMAN, 2011). O Brasil é o maior produtor mundial de açaí, e nos últimos 20 anos presenciou um aumento expressivo da produção e comercialização da polpa do fruto, tanto no mercado interno, para os estados do Sudeste, quanto no mercado externo, para os EUA, Japão e Europa (HEINRICH; DHANJI; CASSELMAN, 2011; NOGUEIRA; DE SANTANA; GARCIA, 2013). Em 2018, a produção brasileira de açaí atingiu 1,73 milhão de toneladas (IBGE, 2018).

O açaí possui há décadas uma elevada importância social na região Norte, principalmente no estado do Pará, que é o maior mercado produtor e consumidor no Brasil (OLIVEIRA, 2016). Em 2018, o Pará foi responsável pela produção de 1,59 milhão de toneladas de açaí, correspondente a 91,6% da produção nacional (IBGE, 2018). O estado consome ainda cerca de 60% da sua produção (SEBRAE, 2015). A polpa do açaí é utilizada para o preparo do tradicional "vinho de açaí", um alimento básico que compõe as refeições diárias das populações ribeirinhas. Além disso, o fruto representa uma importante fonte de renda para milhares de famílias da região. Estima-se que ao longo da cadeia produtiva do açaí (produção agrícola, transporte, comercialização, processamento artesanal e industrial), sejam mobilizadas mais de 300 mil pessoas em 54 municípios no Pará (OLIVEIRA, 2016).

A Região Metropolitana de Belém é considerada lugar central de integração e organização da economia do açaí, compreendendo o mercado informal de comercialização do fruto e o mercado de processamento e exportação do açaí. Os circuitos da economia urbana do açaí podem ser divididos em dois grupos: um circuito inferior, caracterizado por um mercado informal e por milhares de batedores (processadores) de açaí de pequeno porte, com características de produção artesanal

e familiar; e por um circuito superior, composto por indústrias de processamento do açaí de médio e grande porte, que produzem polpa e mix de açaí¹ para suprir a crescente demanda do mercado interno e externo (ALMEIDA et al., 2019; ARAUJO; FILHO, 2017). As indústrias beneficiadoras de açaí de grande porte concentram-se principalmente no município de Castanhal, situado a cerca de 70 km de Belém, e em outras cidades periféricas; enquanto os pequenos batedores concentram-se próximos à orla de Belém, nos bairros de Jurunas, Condor, Cremação e Guamá (ALMEIDA et al., 2019).

Em 2014, o estado do Pará comercializou 50.000 toneladas de polpa com outras unidades da federação e exportou 5.900 toneladas de polpa, gerando uma receita superior a R\$ 222 milhões. Em 2014, o município de Castanhal destacou-se com o maior volume comercializado, de 24.200 toneladas de polpa. No nível nacional, os principais destinos do açaí em polpa se concentram na região Sudeste, com destaque para o Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais, que respondem por 68,2% do comércio interno. Quanto à exportação, os principais destinos são o Japão e os EUA, que juntos respondem por 82,5% de todo o volume exportado pelo Pará (OLIVEIRA, 2016).

2.1.2 Características botânicas

Um fruto é constituído por duas partes principais: o pericarpo, resultante do desenvolvimento das paredes do ovário, e as sementes, resultantes do desenvolvimento dos óvulos fecundados. O pericarpo é formado por três camadas: epicarpo (camada mais externa), mesocarpo (camada intermediária) e endocarpo (camada mais interna). Em geral o mesocarpo é a parte do fruto mais desenvolvida (BRASIL, 2009). O mesocarpo do açaí, contudo, possui apenas 1 mm de espessura, e a partir dele se extrai a polpa comercializada. Essa camada é formada por diversos tecidos (Figura 1): parênquima externo, esclerênquima externo, parênquima de armazenamento, e parênquima interno. Este último apresenta estruturas chamadas monoestelas, que formam uma camada de fibras que correspondem ao sistema vascular do fruto. Abaixo do mesocarpo, encontra-se o endocarpo e a semente, com

¹ Mix de açaí é o produto resultante da mistura da polpa de açaí com xarope de guaraná e frutas (OLIVEIRA et al., 2017).

corpo redondo e superfície marrom, que constitui 85% a 95% do volume do fruto (DA SILVA et al., 2018; PESSOA et al., 2010).

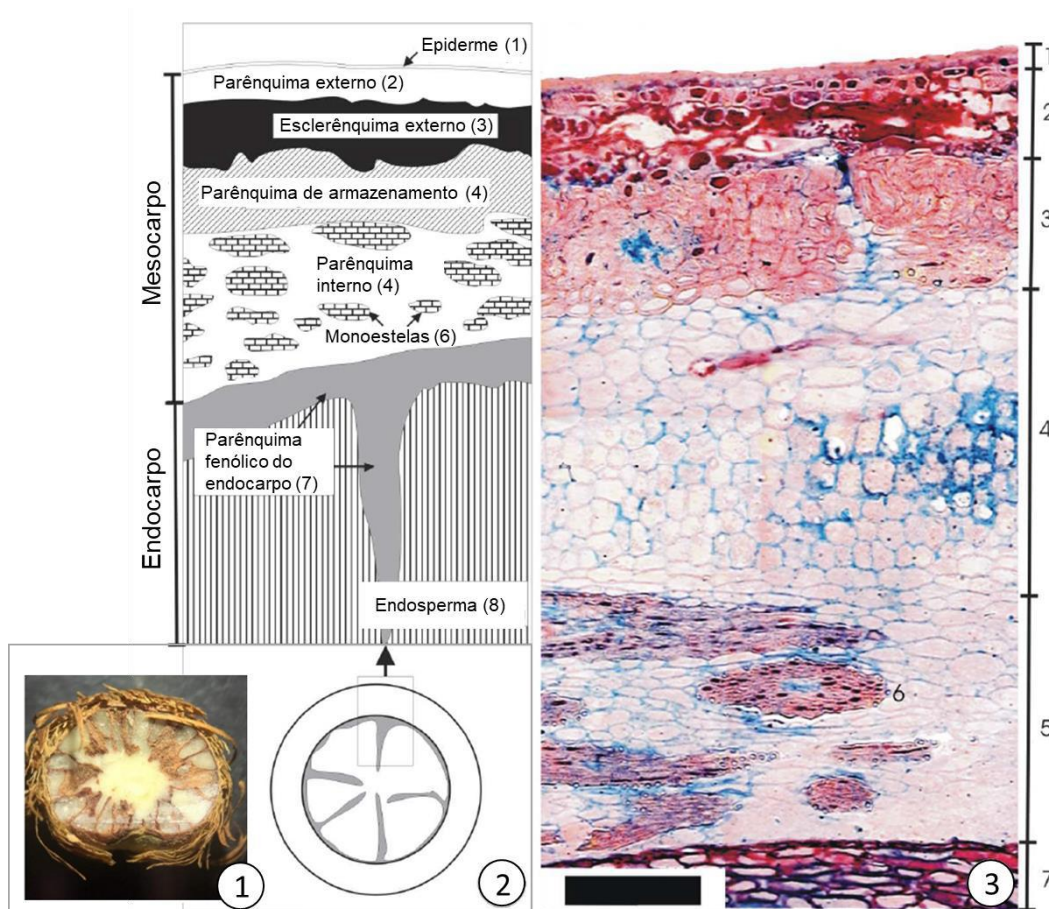


Figura 1. Estrutura do fruto açaí. (1) Fotografia de seção transversal do fruto (Fonte: Ayla Sant'Ana da Silva). (2) Diagrama do fruto em seção transversal, com estruturas indicadas. (3) Microscopia do pericarpo, com números correspondentes a (2). Barra = 200 μ m. Adaptado de PESSOA et al. (2010).

2.1.3 Processo de despulpamento

O processo de obtenção da polpa de açaí por processos artesanais é regulamentado no Estado do Pará pelo Decreto nº 326, de 20 Janeiro de 2012, e consiste em 3 etapas: branqueamento, amolecimento e despulpamento (BRASIL, 2012). A primeira etapa é um tratamento térmico, no qual os frutos são mergulhados em água a 80 °C por 10 segundos, com a finalidade de inativar enzimas deteriorantes, fixar a cor e reduzir a carga microbiana do fruto. Em seguida os frutos são imersos em água fria ou morna para esfriarem e para propiciar o amolecimento do mesocarpo. Por fim, o despulpamento é realizado em cilindros verticais contendo pás giratórias e peneiras no fundo (BRASIL, 2012; PESSOA et al., 2010).

A quantidade de água adicionada ao despoldador determina a classificação do produto, conforme os padrões de identidade definidos pelo MAPA na Instrução Normativa nº 01, de 7 de janeiro de 2000. A polpa de açaí é aquela extraída sem adição de água e sem filtração; o açaí grosso ou especial (tipo A) é aquele extraído com adição de água e filtração e que apresenta teor de sólidos totais acima de 14%; já o açaí médio ou regular (tipo B) apresenta teor de sólidos totais entre 11 e 14%; e o açaí fino ou popular (tipo C) apresenta teor de sólidos totais entre 8 e 11% (BRASIL, 2000).

2.2 SEMENTE DE AÇAÍ

Segundo Pessoa et al. (2010), a polpa do açaí representa apenas 18-20% da massa do fruto em base seca. Os resíduos gerados no despoldamento do açaí incluem os sólidos retidos na peneira, a camada de fibras e a semente. Os sólidos retidos na peneira correspondem a cerca de 4,5% da massa seca do fruto e são compostos principalmente por parte do esclerênquima externo, ou seja, são parte da polpa. Dessa forma, a parte da polpa comercializada corresponde apenas a cerca de 13-16% da massa do fruto em base seca. Já a camada de fibras e a semente correspondem, respectivamente, a 5-6% e 70-80% da massa seca total do fruto (PESSOA et al., 2010), mas não são dissociados durante o despoldamento (Figura 2a). Por isso, embora as fibras não sejam consideradas parte da semente por definição botânica, nesse trabalho refere-se à semente do açaí como as duas frações em conjunto, uma vez que serão processadas conjuntamente na biorrefinaria proposta.

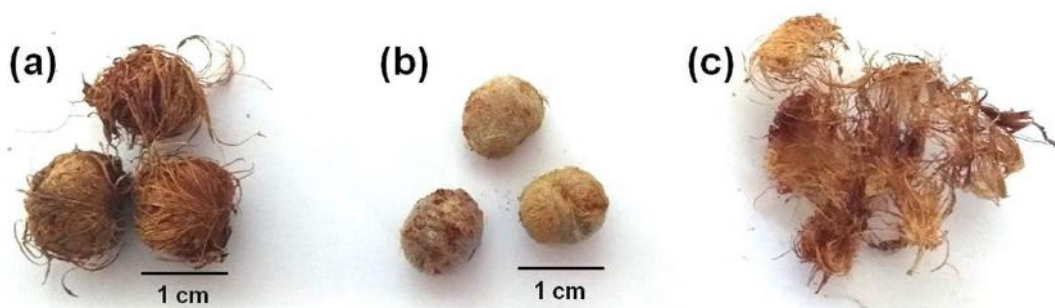


Figura 2. Semente de açaí com fibras (a), sementes (b) e fibras (c) separadas (MONTEIRO et al., 2019).

Atualmente, uma parte das sementes é utilizada como adubo em plantações e hortas (TEIXEIRA et al., 2005), empregada na confecção de biojoias (SEBRAE, 2012; SOLIMÕES, [s.d.]), ou é queimada para geração de energia elétrica (FIORAVANTI, 2013; TEIXEIRA et al., 2005). Os estabelecimentos produtores de polpa utilizam as sementes como combustível em suas caldeiras de pasteurização da polpa de açaí e doam os resíduos excedentes a olarias, que os queimam nos fornos para fabricação de cerâmicas como tijolos e telhas (DO NASCIMENTO et al., 2017; GLOBO, 2010). A empresa Votorantim Cimentos, que possui uma de suas fábricas a 200 quilômetros de Belém, também utiliza a semente de açaí como fonte alternativa de energia nos fornos, em substituição parcial ao coque (SANTOS, 2019). Outros processos beneficiadores da semente já foram propostos, como a gaseificação, fabricação de briquetes energéticos, carbonização para produção de carvão ativado, incorporação em concreto, entre outros (ALMEIDA et al., 2016; ITAI et al., 2014; SANTOS, 2019).

Contudo, dado o crescimento acelerado da produção de açaí nos últimos anos, e o elevado percentual mássico das sementes em relação ao fruto, há uma grande quantidade de sementes sem utilização (FIORAVANTI, 2013). Estima-se que cerca de 1,3 milhão de toneladas dessa biomassa residual são geradas anualmente na região amazônica. Muitas sementes são descartadas inapropriadamente, resultando em um problema ambiental e urbano (ALMEIDA et al., 2016; NEGRÃO et al., 2019).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305/10, estabelece uma divisão de responsabilidades sobre a gestão dos resíduos entre o poder público e o setor empresarial (BRASIL, 2010). Desse modo, os geradores do resíduo (nesse caso os produtores de polpa) são responsáveis pela implementação e operacionalização do plano de gerenciamento dos resíduos sólidos. Porém, estas muitas vezes encontram dificuldades para dar uma destinação correta ao resíduo e é comum encontrar pontos de descartes irregulares em vias e logradouros públicos próximos aos estabelecimentos (NEGRÃO et al., 2019; SANTOS, 2019). Frequentemente se constata que os resíduos não são coletados pelo serviço de limpeza pública ou por empresas especializadas na destinação adequada, mas sim entregues a autônomos sem preocupação com o acondicionamento e destinação final correta (ALMEIDA et al., 2016).

Dessa forma, é de grande interesse ambiental e econômico evitar o acúmulo desse resíduo, além de encontrar novas aplicações e desenvolver processos de

aproveitamento que agreguem valor à cadeia produtiva e promovam o desenvolvimento local e social.

2.2.1 Características da biomassa

2.2.1.1 Características físico-dimensionais e densidade

As sementes de açaí são arredondadas, pesam entre 0,4 g e 1 g, e possuem aproximadamente 9 a 12 mm de diâmetro (MONTEIRO et al., 2019). A Tabela 1 apresenta medições de massa e diâmetro de 20 sementes que foram divididas em 2 grupos de acordo com a similaridade de massa e tamanho.

A densidade das sementes pode ser calculada através destas características físico-dimensionais. No estudo de Monteiro e colaboradores (2019), verificou-se que a densidade das sementes avaliadas variou de 1017 a 1163 kg/m³, com um valor médio de 1095 ± 39 kg/m³, admitindo-se uma geometria de esfera compacta para cálculo do volume.

Bufalino et al. (2018) determinaram a densidade de sementes obtidas de três estabelecimentos produtores de polpa e reportaram valores entre 753 e 812 kg/m³. Os resultados foram obtidos através da determinação do volume de 10 sementes de cada estabelecimento por deslocamento de volume de água. Por outro lado, Barbosa et al. (2019) analisaram as densidades de sementes secas e moídas com diferentes granulometrias utilizando picnometria por gás Hélio. As amostras retidas em peneiras de 8 Tyler ($d > 2,36$ mm) e 14 Tyler ($1,19 < d < 2,36$ mm) apresentaram densidades de 1496 kg/m³ e 1481 kg/m³, respectivamente, e o teor de umidade correspondeu a 2,78%.

Cabe ressaltar que os valores obtidos para a densidade das sementes de açaí são muito mais elevados do que aqueles comumente relatados para a densidade de biomassas lignocelulósicas, que se situam na faixa de 50 a 300 kg/m³ para resíduos de milho, palha de trigo e *switchgrass* (KENNEY et al., 2013; LAM et al., 2008). Contudo, estes valores referem-se tipicamente à densidade aparente da biomassa moída. A densidade aparente não é uma constante, pois depende do empacotamento do material, podendo ser diminuída por aeração e aumentada por vibração ou vedação mecânica (PERRY; GREEN, 1997). Além disso, a densidade aparente é

influenciada por diversos fatores, como o tamanho, forma, teor de umidade, densidade de partícula individual e características da superfície da biomassa (LAM et al., 2008).

Tabela 1. Diâmetro, massa e densidade de sementes de açaí

Característica	Diâmetro ^a	Massa ^a	Volume	Densidade	
Unidade	mm	g	cm ³	g/cm ³	kg/m ³
Grupo 1	9,03	0,44	0,386	1,141	1141
	9,07	0,45	0,391	1,152	1152
	9,10	0,44	0,395	1,115	1115
	9,13	0,42	0,398	1,054	1054
	9,43	0,46	0,439	1,048	1048
	9,47	0,48	0,445	1,079	1079
	9,73	0,52	0,482	1,078	1078
	9,87	0,56	0,503	1,112	1112
	9,93	0,55	0,513	1,073	1073
	10,23	0,57	0,561	1,017	1017
Grupo 2	11,22	0,86	0,740	1,163	1163
	11,33	0,86	0,762	1,129	1129
	11,37	0,86	0,770	1,117	1117
	11,50	0,84	0,796	1,055	1055
	11,50	0,86	0,796	1,080	1080
	11,57	0,87	0,811	1,073	1073
	11,60	0,92	0,817	1,126	1126
	11,80	0,97	0,860	1,128	1128
	11,88	0,98	0,878	1,116	1116
	12,10	0,97	0,928	1,046	1046
Média ± DP ^b Grupo 1	9,5 ± 0,4	0,49 ± 0,05	0,45 ± 0,06	1,09 ± 0,04	1087 ± 41
Média ± DP ^b Grupo 2	11,6 ± 0,3	0,90 ± 0,05	0,82 ± 0,05	1,10 ± 0,04	1103 ± 36
Média ± DP ^b Global	11 ± 1	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,2	1,10 ± 0,04	1095 ± 39

^a Dados obtidos do material suplementar de MONTEIRO et al. (2019).

^b DP: desvio padrão

Por isso, a densidade aparente pode apresentar uma ampla faixa de variação. Lam et al. (2008) determinaram a densidade aparente de palha de trigo a partir do preenchimento de um recipiente com a biomassa de forma solta e empacotada, e avaliaram teores de umidade entre 8% e 60% e tamanhos de partículas entre 9,1 e 56,6 mm. Nestas condições, a densidade aparente da biomassa com preenchimento solto variou de 24 a 111 kg/m³, enquanto com preenchimento empacotado variou de 46 a 130 kg/m³.

Além disso, destaca-se que a diferença entre valores reportados na literatura para a densidade de biomassas também pode ser justificada pela forma de medição ou cálculo do volume (deslocamento de água, picnometria ou cálculo por geometria), e tipo de densidade medida (densidade da partícula ou densidade aparente). No estudo de Lam et al. (2008), os autores avaliaram a densidade individual das partículas de palha de trigo de diferentes formas. Admitindo-se que a partícula era um cilindro sólido, a densidade calculada era cerca de 90 kg/m³; admitindo-se que era um cilindro oco, 500 kg/m³, e medindo o volume da partícula com um picnômetro, a densidade era de aproximadamente 1100 kg/m³. Diferenças significativas também foram encontradas para a biomassa de *switchgrass*, pois o volume de partículas individuais medido por picnometria também foi menor do que o volume calculado a partir de medições dimensionais. Os autores avaliaram que isso indicava que o gás no picnômetro havia preenchido alguns dos vazios celulares da biomassa.

2.2.1.2 Teor de umidade e acondicionamento

O teor de umidade reportado para as sementes de açaí após o despulpamento também apresenta grande variabilidade na literatura, o que se deve em grande parte a diferentes fontes de obtenção das amostras e ao tipo de processamento e armazenamento realizado. Pessoa et al. (2010) determinou a umidade de 409 sementes após a imersão dos frutos em água a 45 °C por 20 min e a remoção manual da polpa e da camada de fibras. O resultado obtido foi um teor de umidade das sementes de 33,8%. Nascimento, Cicero, Novembre (2010) também avaliaram a umidade inicial das sementes após extração da polpa dos frutos recebidos, e obtiveram um teor de 43,4%.

Por outro lado, Castro (2019) avaliou a umidade de sementes coletadas em estabelecimentos que comercializam a polpa em Belém. Nesse caso, as sementes já estavam acondicionadas em big bags e expostas ao ambiente. Ao avaliar um lote de 150 kg de sementes, o autor constatou um teor de umidade semelhante de 41,08%. Bufalino et al., 2018, entretanto, reportaram um conteúdo de umidade significativamente maior, de 66,6% a 76,2%, que foi obtido através da análise de três grupos de amostras de 10 sementes provenientes três estabelecimentos comerciais produtores de polpa em Macapá.

A variabilidade do teor de umidade é um desafio para diversas biomassas, pois influencia tanto os custos de transporte, armazenamento e pré-processamento, quanto a estabilidade e qualidade da biomassa (KENNEY et al., 2013). A biomassa está sujeita à degradação por fungos, leveduras e bactérias, que alteram a composição da matéria-prima por meio da remoção de componentes valiosos, como açúcares estruturais. O consumo desses componentes resulta na perda de matéria seca e no enriquecimento de outros componentes na matéria-prima, como lignina e cinzas, que têm pouco ou nenhum valor em um processo de conversão à base de açúcar. As práticas de armazenamento existentes para biomassa dependem da secagem ou limitação de oxigênio (por exemplo, ensilagem) para proporcionar estabilidade a longo prazo (KENNEY et al., 2013).

Níveis altos de umidade aumentam a atividade da água, o que leva ao aumento dos níveis de atividade microbiana e, portanto, à degradação e perda de matéria seca. Em geral, níveis de umidade abaixo de 15% inibem a atividade microbiana e permitem o armazenamento seguro de biomassas a longo prazo (KENNEY et al., 2013; RENTIZELAS, 2016). A relação entre as propriedades da biomassa, as condições de armazenamento e a perda de matéria seca constitui a base do prazo de validade da biomassa, que permite que esta seja utilizada enquanto ainda mantém seu valor (KENNEY et al., 2013).

Em relação às sementes de açaí, o armazenamento adequado deve considerar principalmente dois fatores: a inibição da possível germinação das sementes e a redução da sua degradação por microrganismos. Porém, ambos os fatores podem ser controlados através da redução da umidade das sementes. Após a secagem das sementes até 15% de umidade em um equipamento com circulação forçada de ar (30 ± 2 °C), NASCIMENTO, CICERO, NOVEMBRE (2010) verificaram que a germinação foi inibida. Os autores constataram ainda que, durante o armazenamento a 20 °C por períodos de 30 a 360 dias, sementes com 21% de umidade ou menos não germinaram e não apresentaram variação no teor de umidade.

Quanto à incidência de fungos nas sementes, observou-se que os fungos de campo *Fusarium* sp. não se desenvolvem em sementes com teores baixos de água (< 26%), porém os fungos de armazenamento *Aspergillus* sp. e *Penicillium* sp. têm a habilidade de se desenvolver sem água livre, portanto em sementes mais secas (principalmente em sementes com umidade de 21% e 26%). Contudo, as sementes

com umidade de 15% apenas apresentaram aumento expressivo de incidência de *Penicillium* sp. e *Aspergillus* sp. após 180 e 240 dias de armazenamento a 20 °C, respectivamente (NASCIMENTO; MORAES, 2011).

2.2.2 Composição química

A literatura acerca da composição da semente de açaí apresenta informações conflitantes. Embora um estudo de 2015 tenha quantificado o teor de carboidratos das sementes e identificado a manose como o principal açúcar (RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015), a maioria dos estudos classificaram a semente de açaí como uma biomassa lignocelulósica, tendo a glicose como principal açúcar (BARBOSA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2015; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA et al., 2008; WYCOFF et al., 2015). Em geral, os dados que apontavam a presença de celulose e hemicelulose foram resultantes de métodos de caracterização inespecíficos para identificação de manose. Alguns métodos, por exemplo, baseiam-se no princípio de que a hemicelulose é solúvel em ácido ou base diluídos, mas a celulose não (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; TAPPI, 1999; WAKSMAN; STEVENS, 1930). A manana, entretanto, possui uma recalcitrância intermediária (maior do que a da xilana, mas menor do que a da celulose) (MONTEIRO et al., 2019). Dessa forma, esses métodos indiretos identificam uma parte da manana como hemicelulose e outra como celulose.

O estudo de Monteiro et al. (2019) confirmou a composição química das sementes de açaí encontrada por Rambo e colaboradores (2015), além de ter explorado a composição da fibra e da semente separadamente. Ambos os estudos utilizaram o método do Laboratório Nacional de Energia Renovável dos EUA (*National Renewable Energy Laboratory*, NREL), que é referência estabelecida para caracterização de biomassas (SLUITER et al., 2012). Esse método consiste em uma hidrólise ácida em duas etapas e emprega cromatografia líquida de alta performance para determinação dos açúcares resultantes da hidrólise dos polissacarídeos. Dessa forma, é possível identificar a manose como o principal açúcar presente na biomassa.

A Tabela 2 apresenta a composição química das sementes de açaí determinada por Rambo; Schmidt; Ferreira (2015) e por Monteiro et al. (2019). Segundo os autores, os principais componentes da semente de açaí são: manose (52-58%), lignina (17-20%), extrativos (9-15%) e glicose (7-9%) (MONTEIRO et al., 2019;

RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015). A Figura 3 apresenta graficamente o valor médio entre os dois estudos. As sementes de açaí possuem ainda um pequeno conteúdo de lipídeos, de 0,33%, segundo Wycoff et al. (2015).

Cabe ressaltar ainda que a presença de lignina nas sementes não foi confirmada. Monteiro et al. (2019) relatam que o resíduo insolúvel em ácido resultante dos ensaios de caracterização das sementes é presumidamente lignina. Porém, os autores ressaltam que como as sementes de açaí são diferentes das biomassas lignocelulósicas, outras análises são necessárias para confirmar que esse resíduo insolúvel corresponde de fato à lignina.

Tabela 2. Composição mássica da semente de açaí

Referências	Composição em massa seca (%)		
	Rambo; Schmidt; Ferreira, (2015)	Monteiro et al., (2019)	
		lote 1*	lote 2*
Manose	53,60%	52,32%	58,29%
Glicose	8,66%	6,77%	9,33%
Xilose	3,18%	2,08%	2,33%
Galactose	1,43%	1,99%	1,68%
Arabinose	0,69%	0,45%	0,72%
Ramnose	0,17%	-	-
Lignina	17,30%	18,34%	19,54%
Extrativos	9,50%	15,45%	9,89%
Cinzas	0,16%	0,61%	0,44%
Soma	94,69%	98,01%	102,22%

*Os valores dos lotes 1 e 2 referem-se à semente inteira, que inclui a camada de fibras

A partir destes dados e das características de insolubilidade e alta resistência à compressão, Monteiro et al. (2019) concluíram que as sementes de açaí contêm uma manana do tipo linear, que apresenta pelo menos 85% de manose. Esta distingue-se das galactomananas comumente encontradas em leguminosas e outras sementes, que contêm uma proporção de manose:galactose de 2:1 a 4:1. Devido ao baixo percentual de substituição se comparada à galactomanana, a manana linear se parece estruturalmente com a celulose, sendo cristalina, dura e insolúvel em água (MONTEIRO et al., 2019).

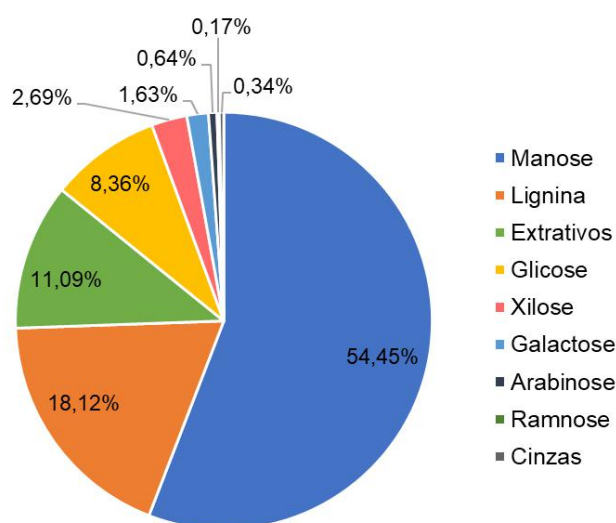


Figura 3. Composição química média da semente de açai

2.3 MANOSE

A manose é um monossacarídeo de fórmula química $C_6H_{12}O_6$ e é um epímero da glicose na posição C-2 (Figura 4). Assim como a glicose, a manose é instável na forma linear com o grupo aldeído livre e, portanto, sofre ciclização para uma estrutura em anel (HU et al., 2016). Os monossacarídeos podem formar anéis com seis membros (piranoses) ou cinco membros (furanoses), porém nas hemiceluloses apenas a arabinose eventualmente aparece como furanose, enquanto todos os outros açúcares formam apenas anéis de 6 membros. Quando o açúcar linear torna-se cíclico, o carbono C-1 se torna quiral, e seus grupos hidroxila axiais e equatoriais são designados α e β , respectivamente (HOLTZAPPLE, 2003).

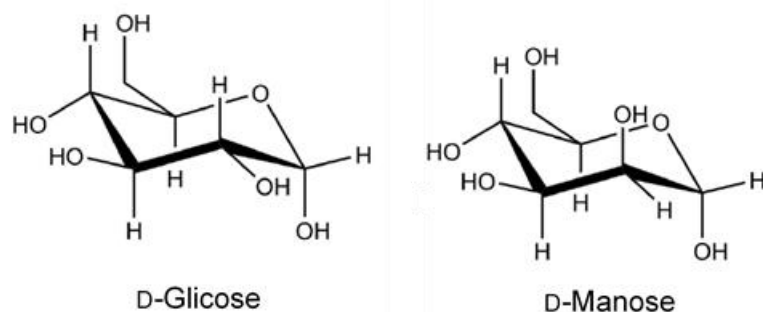


Figura 4. Estruturas químicas da D-glicose e D-manose (WU; ZHANG; MU, 2019)

A manose é um pó branco cristalino facilmente solúvel em água, mas pouco solúvel em etanol. Suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 3.

Aproximadamente 60% da D-manose em solução ocorre na forma cristalizada de α -D-piranoose, que é leve e doce, e 40% ocorre na forma de β -D-piranoose, que é amarga. Por isso, a manose é doce mas tem um sabor residual amargo. A manose tem valor calórico de 3,75 kcal/g, um pouco menor que o da sacarose (4 kcal/g), e possui 60% da doçura da sacarose (HU et al., 2016; WU; ZHANG; MU, 2019).

Tabela 3. Propriedades físico-químicas da manose (HU et al., 2016)

Propriedade	Valor
Nº CAS	3458-28-4
Fórmula molecular	$C_6H_{12}O_6$
Massa molar	180,16 g/mol
Forma física	Pó sólido cristalino branco
Odor	Não possui
Temperatura de fusão	132 °C
Solubilidade	248 g/100 mL (17 °C)
Valor calórico	3,75 kcal/g

A manose é uma substância bioativa comumente comercializada como um suplemento dietético para o tratamento e prevenção de infecções do trato urinário, pois estudos indicam que ela é capaz de impedir a adesão de *E. coli* (bactéria responsável pela maioria das infecções) ao trato urinário (DOMENICI et al., 2016; KRANJČEC; PAPEŠ; ALTARAC, 2014). A manose também apresenta outros benefícios à saúde: é um prebiótico, promove a secreção de insulina e tem papel importante no sistema imunológico por compor a estrutura de glicoproteínas, como a lectina ligadora de manose. O monossacarídeo é utilizado ainda no tratamento de uma doença rara chamada síndrome da glicoproteína deficiente em carboidratos do tipo 1b, que se caracteriza por anomalias na glicosilação de proteínas (WU; ZHANG; MU, 2019).

Além disso, a manose possui aplicações na indústria de alimentos, por melhorar a textura de alimentos como sorvetes, frutas processadas e molhos para salada (HU et al., 2016). Além disso, também é utilizada na indústria de cosméticos, por regular a luminosidade da pele e ser um agente umectante, que evita a perda de água transepidermica e, por consequência, suaviza as rugas e linhas finas (SANDOVAL; CAIXETA; RIBEIRO, 2015).

A D-manose também pode ser utilizada como matéria-prima para a síntese de agentes imunoestimulantes e antitumorais, além de D-manitol, um poliol amplamente usado em produtos alimentícios e farmacêuticos (HU et al., 2016; WU; ZHANG; MU, 2019). Atualmente, a produção comercial de D-manitol é realizada pela hidrogenação catalítica de misturas de D-glicose e D-frutose, um processo que possui baixo rendimento. Nessa reação, apenas a β -frutose é convertida em manitol, enquanto a α -frutose e a glicose são reduzidas a sorbitol. Dessa forma, um substrato de glicose-frutose 50/50 resulta em uma mistura de manitol-sorbitol com a razão de 25/75 (DAI et al., 2017). Alternativamente, a hidrogenação direta de manose a manitol é um processo de alto rendimento (>85%) e seletividade (>92%) (MISHRA; HWANG, 2013).

Quanto à produção comercial de manose, os métodos utilizados baseiam-se principalmente na hidrólise ácida, térmica ou enzimática de plantas, especialmente frutas e ervas. Após a hidrólise, a manose pode ser separada por meio da precipitação em etanol (HU et al., 2016). A manose também é obtida industrialmente a partir de hidrolisados de madeiras, como o licor de processos de polpação de coníferas (ENNELIN et al., 2004). Outras rotas de obtenção de manose em investigação incluem a epimerização catalítica da glicose (HONG et al., 2012) e a bioconversão de frutose e glicose por meio de enzimas como D-manose isomerase, D-lyxose isomerase e celobiose 2-epimerase (WU; ZHANG; MU, 2019).

Segundo estudo de mercado da *Transparency Market Research* de 2017, o mercado global de D-manose deve apresentar uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 3,5% entre 2017 e 2025. Crescendo a esta taxa, o mercado avaliado em US\$ 774,5 milhões em 2017 deve atingir US\$ 1.016,7 milhões até o final de 2025. O mercado global de D-manose apresenta um cenário de fornecedores fragmentado, com a presença de grandes empresas estabelecidas, bem como pequenos players regionais (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2019).

O mercado é segmentado por tipos de produtos nas categorias de grau alimentício ou grau farmacêutico, sendo dividido ainda entre cápsulas, tabletes e manose em pó. As principais aplicações da manose são: suplemento alimentar para saúde do trato urinário, aditivos alimentares, anti-inflamatórios e ração animal. Dentre estas, o mercado de suplementos dietéticos é o mais representativo, com a perspectiva de responder por 40% do mercado total em 2025. No entanto, o segmento

de aditivos alimentares deve apresentar a maior taxa de crescimento entre 2017 e 2025 (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2019).

2.4 MANANO-OLIGOSSACARÍDEOS

A hidrólise da manana também pode resultar em manano-oligossacarídeos (MOS) em alternativa à manose, caso seja realizada em condições mais brandas (FULGER et al., 1985). Os MOS caracterizam-se por um grau de polimerização de 2 a 10 unidades de manose, sendo utilizados comercialmente como aditivos para alimentos, bebidas, rações animais, medicamentos e cosméticos, pois apresentam benefícios à saúde, como ação prebiótica (SPRING et al., 2015) e de redução de gordura corporal (YOKOMIZO; KADOTA, 2001).

Os MOS têm sido amplamente utilizados na nutrição animal desde 1999, quando a União Europeia proibiu a utilização de antibióticos promotores de crescimento na alimentação animal. A adição de MOS à ração é uma solução eficaz para dietas sem antibióticos, pois os MOS são capazes de se ligar às fímbrias de bactérias patogênicas, impedindo-as de aderirem às paredes do trato gastrointestinal. Além disso, os MOS fornecem suporte para imunidade e digestão, melhorando a saúde gastrointestinal, o bem-estar, os níveis de energia e o desempenho dos animais (SPRING et al., 2015).

A maioria dos MOS utilizados na ração animal são obtidos da parede celular da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, que contém cerca de 40% de manoproteínas (polipeptídeos glicosilados com ligações N-glicosídicas e O-glicosídicas). Em muitas leveduras, as N-glicanas são mananas lineares com 50 a 200 resíduos de manose em ligações do tipo α -1,6 e com pequenas ramificações de manose em ligações α -1,2. Já as O-glicanas contêm apenas 1 a 5 resíduos de manose. Como as mananas da parede celular de leveduras apresentam ligações do tipo α entre os resíduos de manose, os MOS obtidos são denominados α -MOS (YAMABHAI et al., 2016).

Por outro lado, os MOS provenientes de mananas de plantas são denominados β -MOS pois os resíduos de manose são ligados por ligações do tipo β (YAMABHAI et al., 2016). Diversos processos de produção de MOS a partir de vegetais ou rejeitos de origem vegetal com conteúdo de manana já foram descritos em documentos de patente (FULGER et al., 1985; YOKOMIZO; KADOTA, 2001). KENNY; FERNANDES;

LECLERC (2010) descrevem um processo de produção de β -MOS a partir de resíduos de café visando a incorporação dos MOS em bebidas funcionais, devido à sua propriedade medicamentosa de redução de nível de gordura. Além disso, estudos têm demonstrado que β -MOS são prebióticos mais eficientes do que os α -MOS (KOVACS-NOLAN et al., 2013; RUNGRASSAMEE et al., 2014). A semente de açaí se mostra mais uma fonte interessante para obtenção desses produtos devido ao seu elevado conteúdo de β -manana.

2.5 ESTRUTURA QUÍMICA DAS MANANAS

As mananas são classificadas em quatro grupos principais de acordo com sua estrutura química: mananas puras (ou verdadeiras), glucomananas, galactoglucomananas e galactomananas (COSTA; FILHO, 2018).

A manana pura se caracteriza por uma cadeia linear que contém 80% a 95% de resíduos de manose, ligados por ligações do tipo β -1,4, que pode conter esporadicamente ligações do tipo α -1,6 com resíduos de galactose (Figura 5) (ASPINALL, 1959; BUCKERIDGE; DOS SANTOS; TINÉ, 2000; SINGH; SINGH; ARYA, 2018). Esse polissacarídeo é encontrado principalmente no endosperma de sementes de plantas e na parede celular de algumas algas (ASPINALL, 1959). A função da manana pura nas sementes é não apenas de reserva de carboidratos, mas também de proteção contra impacto mecânico, pois esse polissacarídeo possui alto grau de compactação, o que confere dureza e resistência às sementes, conforme mencionado no item 2.2.2 (BUCKERIDGE; DOS SANTOS; TINÉ, 2000).

A presença de manana linear foi reportada em sementes de café (WOLFROM; LAVER; PATIN, 1961), nas sementes de tâmara (*Phoenix dactylifera*) e nas sementes da palmeira jarina (*Phytelephas macrocarpa*), chamadas de noz de tágua ou marfim vegetal (ASPINALL et al., 1953; MEIER; REID, 1982). Além disso, está presente na torta residual do processo de extração de óleo das sementes de palma (DÜSTERHÖFT; VORAGEN; ENGELS, 1991; FAN et al., 2014), e na torta residual da extração de óleo de coco (KNUDSEN, 1997; YOKOMIZO; KADOTA, 2001).

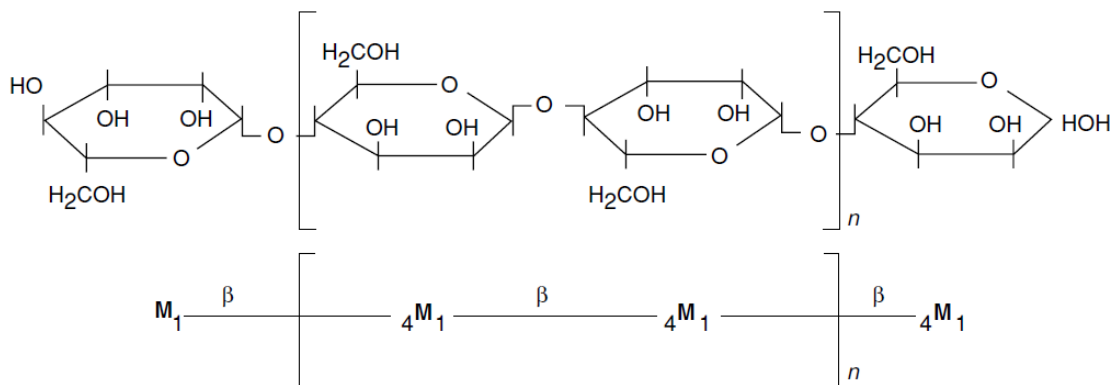


Figura 5. Estrutura química da manana linear. Unidades de manose (M) são ligadas pelos carbonos C1 e C4 por ligações do tipo β -1,4 (HOLTZAPPLE, 2003)

A manana linear (ou pura) é insolúvel em água e possui estrutura cristalina até certa extensão. Nas sementes de jarina, foram identificados dois tipos de mananas: a manana I, solúvel em meio básico, e que apresenta estrutura granular; e a manana II, insolúvel em meio básico, que possui estrutura microfibrilar análoga à da celulose (CHANZY et al., 1984).

A estrutura da manana linear se assemelha à da celulose em muitos aspectos: ambas apresentam ligações β -(1,4) entre os monossacarídeos, levando a ligações intramoleculares que favorecem uma conformação linear das cadeias. As cadeias lineares e inflexíveis podem formar uma estrutura supermolecular compacta e com muitas ligações intermoleculares de hidrogênio, que é frequentemente cristalina e difícil de solubilizar. Além disso, a precipitação da manana linear é uma indicação da estabilidade da estrutura. Contudo, o grau de polimerização da manana (50-200) é sempre menor que o da celulose (300-3000). O grau de polimerização da manana encontrada nas sementes de café é ainda menor: 40-45 unidades de manose (WOLFROM; LAVER; PATIN, 1961). Essa é uma das razões pelas quais os cristais de manana podem ser dissolvidos mais facilmente do que os de celulose (NATTORP et al., 1999).

Já as glucomananas são copolímeros de manose e glicose, com quantidades variáveis dos dois monossacarídeos. Os resíduos são ligados principalmente por ligações do tipo β -1,4, mas podem ocorrer ligações ocasionais do tipo α -1,6 (Figura 6a). Esses polissacarídeos são encontrados principalmente no endosperma de sementes e em tubérculos de algumas espécies de *Iridaceae* e *Liliaceae*. No tubérculo

de konjac (*Amorphophallus konjac*) a glucomanana apresenta uma proporção manose:glicose de 1,6:1 (COSTA; FILHO, 2018).

As glucomananas também estão presentes nas madeiras coníferas, em que constituem aproximadamente metade da fração hemicelulósica. Nessas biomassas, as glucomananas apresentam tipicamente proporções de manose:glicose de 3:1, além de resíduos de galactose ligados a cada 15 ou 30 resíduos de manose. Adicionalmente, 25% dos açúcares da cadeia principal são acetilados (Figura 6b) (HOLTZAPPLE, 2003).

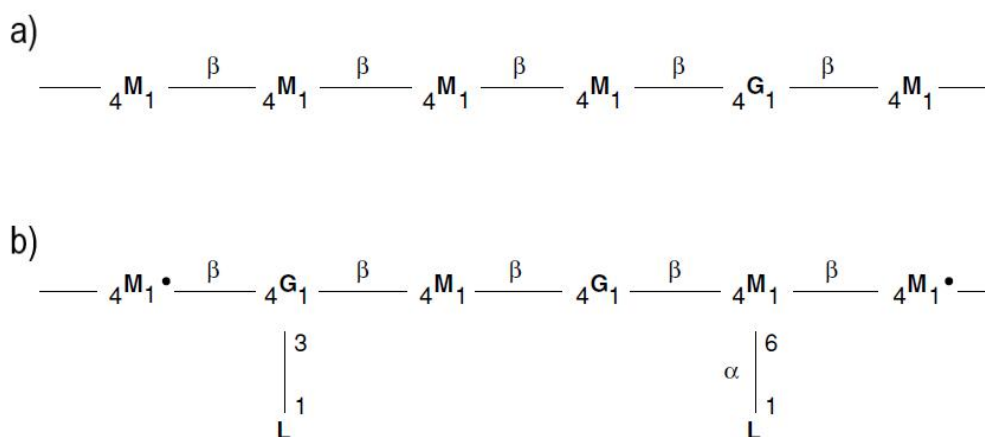


Figura 6. Estruturas químicas de glucomananas a) sem ramificação, com resíduos de manose (M) e glicose (G) ligados por ligações β -1,4, e b) com resíduos de galactose (L) ramificados em ligações α -1,6 e α -1,3, além resíduos de manose acetilados (M•) na cadeia principal. (HOLTZAPPLE, 2003).

As galactomananas são compostas por uma cadeia linear de β -1,4-manose com grupos laterais de α -1,6-galactose (Figura 7), apresentando proporções de galactose e manose variáveis entre espécies (COSTA; FILHO, 2018). Esse é o principal polissacarídeo presente no endosperma de sementes de leguminosas, como *Cyamopsis tetragonoloba* e *Ceratonia siliqua*, as quais são fontes dos espessantes de alimentos goma guar e goma de alfarroba, respectivamente. A razão entre manose e galactose nessas sementes situa-se entre 1,1 e 5,0, e a solubilidade do polissacarídeo em água aumenta à medida que essa razão diminui. Geralmente, galactomananas com maior proporção de galactose são facilmente solúveis em água e possuem pouca tendência de formação de gel (HOLTZAPPLE, 2003; PRAJAPATI et al., 2013).

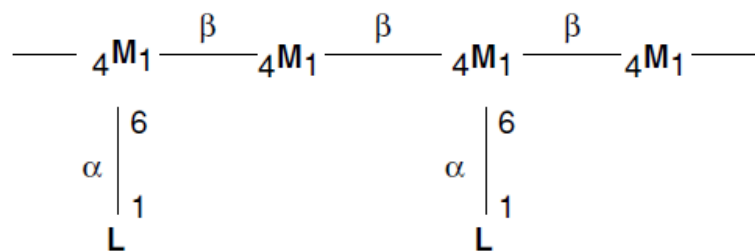


Figura 7. Estrutura química de galactomananas. Unidades de manose (M) são ligadas por ligações β -1,4 na cadeia principal e unidades de galactose (L) são ramificadas com ligações α -1,6. (HOLTZAPPLE, 2003).

Assim como as glucomananas, as galactoglucomananas possuem uma cadeia principal composta por resíduos de manose e glicose ligados por ligações do tipo β -1,4, porém contém cerca de 10 vezes mais grupos laterais de α -1,6-galactose, podendo conter grupos acetil nas posições C2 e C3 (Figura 8). As galactoglucomananas constituem cerca de 20% da fração hemicelulósica das gimnospermas, porém há dois tipos possíveis: um contém grandes quantidades de galactose, enquanto o outro contém muito pouca galactose, com as proporções de galactose : glicose : manose de 1:1:3 e 0,1:1:3, respectivamente (COSTA; FILHO, 2018).

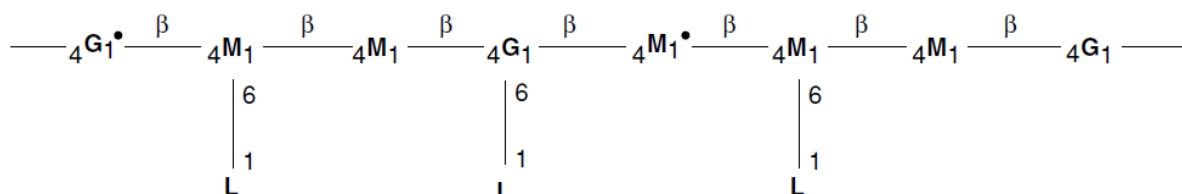


Figura 8. Estrutura química de galactoglucomananas. Unidades de manose (M) e glicose (G) são ligadas por ligações β -1,4 na cadeia principal, que pode conter resíduos acetilados (M \bullet e G \bullet), e unidades de galactose (L) são ramificadas com ligações α -1,6 (HOLTZAPPLE, 2003)

2.6 HIDRÓLISE DE MANANAS

As estratégias de hidrólise de mananas dependem da estrutura do polissacarídeo. As gomas comerciais, como alfarroba, guar e tara, contêm galactomananas como principal componente. Para extrair essas galactomananas, primeiramente, o endosperma é separado dos cascos e germes das sementes. Posteriormente, o mesmo é moído e peneirado para formar um pó bastante fino, que

é então purificado por repetidas lavagens com etanol. Em seguida, a extração da galactomananas é feita em água quente para a remoção das partículas insolúveis. Então, a solução clarificada é precipitada utilizando álcool isopropílico. Por fim, o precipitado é lavado com álcool, prensado, seco, moído e peneirado (PRAJAPATI et al., 2013).

Entretanto, mananas lineares são insolúveis em água. Processos de produção de manose e MOS a partir de vegetais ou rejeitos de origem vegetal com conteúdo de manana linear empregam métodos como hidrólise ácida, térmica, enzimática ou combinações destes. Tais processos utilizam como matéria-prima, por exemplo, resíduos da extração de café (FULGER et al., 1985; KENNY; FERNANDES; LECLERC, 2010; STAHL et al., 1993), tortas residuais da extração do óleo da semente da palmiste (CERVERÓ et al., 2010; FAN et al., 2014) e do óleo de coco (YOKOMIZO; KADOTA, 2001). Esses resíduos possuem, respectivamente, teores de manana de 19-26%, 29-38% e 25-32% em base mássica seca. A Tabela 4 apresenta resultados de diversos métodos utilizados para a hidrólise da manana linear contida nessas biomassas. Processos de hidrólise ácida e de hidrólise enzimática apresentam os maiores rendimentos em manose para as biomassas residuais de café e semente de palmiste, situados na faixa de 73% a 96%. Já a hidrólise térmica resulta em rendimentos de 40% a 70%.

O método proposto por Monteiro et al. (2019) para hidrólise da manana da semente de açaí emprega 2 etapas: hidrólise com ácido diluído seguida de hidrólise enzimática. Diferentemente dos resultados obtidos por Cerveró et al. (2010) e Fan et al. (2014) para a torta da semente de palmiste, que apresentaram rendimentos elevados com apenas uma etapa de hidrólise, a manana presente na semente de açaí não pode ser inteiramente hidrolisada com apenas uma destas etapas separadamente.

A hidrólise da semente de açaí *in natura* com ácido sulfúrico 3% p/p a 121 °C por 60 min resultou em um rendimento baixo de manose de 27%, enquanto a hidrólise enzimática da semente *in natura* forneceu apenas um rendimento de 3%, evidenciando que a semente é altamente recalcitrante ao ataque enzimático e parcialmente recalcitrante ao ataque com ácido diluído. No entanto, a combinação dos dois processos de forma sequencial resultou em um rendimento global de manose de 90% (MONTEIRO et al., 2019).

Tabela 4. Revisão de resultados experimentais em hidrólise de mananas.

Biomassa	Conteúdo de manana (% base seca)	Método	Condições	Resultados	Referência
Resíduos da extração de café	25%	Hidrólise com ácido diluído em PFR (113 mL)	4,68% sólidos; H ₂ SO ₄ 0,25% p/p; 240 °C; 6 s	Rendimento global: 30% com base na massa inicial de biomassa Pureza do hidrolisado: >80% de manose ou MOS Rendimento em manose: 96% do conteúdo inicial Composição de manose e MOS no hidrolisado: 98,6% de manose, 1,4% de manobiose	Fulger et al. (1985)
Resíduos da extração de café	25%	Hidrólise com ácido diluído em PFR (113 mL)	4,68% sólidos; H ₂ SO ₄ 0,05% p/p; 240 °C; 8 s	Rendimento global: 30% com base na massa inicial de biomassa Pureza do hidrolisado: >80% de manose ou MOS Rendimento em manose: 96% do conteúdo inicial Composição de manose e MOS no hidrolisado: GP1: 14,5%; GP2: 15,8%; GP3: 15,7%; GP4: 4,3%; GP5: 13,1%; GP6: 11,5%; GP7: 8,2%; GP8: 4,8%; GP9: 2,1%.	Fulger et al. (1985)
Resíduos da extração de café	não indicado	1) Hidrólise térmica em PFR; 2) Precipitação com etanol	1) 10% sólidos; 230 °C; 6 min 2) Etanol 80% (v/v)	1) Composição do hidrolisado: 36,35% MOS com GP 5-8 2) Composição do precipitado: 74,96% MOS com GP 5-8 Rendimento em manose: 40% do conteúdo inicial de manose (70% quando utilizado etanol 90% v/v)	Kenny; Fernandes; Leclerc (2011)
Resíduos da extração de café	não indicado	Hidrólise térmica em PFR (102 mm x 12 m, aprox. 98 L)	11% sólidos; 221 °C; 8 min	Rendimento global: 23,5% com base na massa inicial de biomassa Composição do hidrolisado: 74% açúcares; 26% produtos de degradação Composição de manose e MOS no hidrolisado: GP1 24,8%; GP2 16,9%; GP3 16,0%; GP4 15,4%; GP5 10,0%; GP6 8,4%; GP7 5,3%; GP8 2,8%	Stahl et al. (1993)
Resíduos da extração de café	26,7%	Hidrólise térmica em PFR (102 mm x 12 m, aprox. 98 L)	14% sólidos; 221 °C; 8 min	Rendimento global: 45,3% com base na massa inicial de biomassa Composição do hidrolisado: 47,2% açúcares (33,5% manose; 12,1% galactose; 1,6% glicose) Rendimento em manose: 56,8% do conteúdo inicial	Stahl et al. (1993)
Resíduos da extração de café	não indicado	Hidrólise térmica em PFR (102 mm x 12 m, aprox. 98 L)	5% sólidos; 229 °C; 3,2 min	Rendimento global: 47,8% com base na massa inicial de biomassa Composição do hidrolisado: 15,1% manose	Stahl et al. (1993)
Resíduos da extração de café	não indicado	Hidrólise com ácido diluído em PFR (102 mm x 12 m, aprox. 98 L)	5% sólidos; H ₂ SO ₄ 1% p/p; 202 °C; 48 s	Rendimento global: 47,8% com base na massa inicial de biomassa Composição do hidrolisado: 82% manose	Stahl et al. (1993)
Torta residual da extração aquosa de leite de coco	55% (30,6% por Knudsen et al. (1997))	Tratamento térmico com água subcrítica em reator batelada (100 mL)	9% sólidos; 200 °C; 30 min	Rendimento: 8,98 g manose / 100 g biomassa	Khuwijtjaru; Watsanit; Adachi (2012)
Torta residual de semente de palmiste (<i>Elaeis guineensis</i>)	não indicado 30,9% por Knudsen (1997); 35,2% por Cerveró et al. (2010)	1) Hidrólise com ácido diluído Neutralização, separação S/L, lavagem do sólido, mistura S/L, concentração 2) Hidrólise enzimática 3) Purificação: descoloração com carvão ativado, filtração, evaporação, dessalinização e cristalização	1) 10% sólidos, H ₂ SO ₄ 0,5% (v/v); 30 min 2) 0,01 g endo-β-mananase/ g biomassa; 60 °C; 60 min	1) Rendimento: 25,6 g manose / 100 g biomassa 2) Rendimento: 63,9 g manose / 100 g biomassa 3) Rendimento final: 48,4 g manose / 100 g biomassa (Não condizentes com o conteúdo de manana na biomassa reportado na literatura)	Zhang et al. (2009)
Torta residual de semente de palmiste desproteínada	55,71%	Hidrólise com ácido diluído assistida por micro-ondas	1,97% sólidos; H ₂ SO ₄ 0,75 N (3,5% p/p); 148 °C, 10,5 min	Rendimento em manose: 92,11%	Fan et al. (2013)
Torta residual de semente de palmiste (<i>Elaeis guineensis</i>)	35,2%	Hidrólise enzimática	5% sólidos; 2,3 mg proteína / g biomassa; 60 °C; 96 h	Rendimento em manose: 87%	Cerveró et al. (2010)
Resíduos da extração de café	19,3%	1) Designificação 2) Extração de lipídeos (soxhlet) 3) Hidrólise enzimática curta 4) Hidrólise enzimática longa	1) S/L 1:10 (p/v); clorito de sódio 1% p/p e ácido acético 1% v/p; 80 °C 2) S/L 1:10 (p/v); hexano; 6h 3) 10% sólidos (p/v); 4,1 mg pectinase / g biomassa; 45 °C, 6 h 4) 10% sólidos (p/v); 8,2 mg pectinase / g biomassa; 2,1 mg β-glicosidade / g biomassa; 45 °C, 24 h	1) Rendimento: 77% com base na massa inicial de biomassa 2) Rendimento: 61% com base na massa inicial de biomassa Composição da biomassa após etapa 2: 58,2% manose; 16,4% glicose; 13% galactose 3) Rendimento: 15,9% com base na massa inicial de biomassa Composição do hidrolisado: manose 9,9%; GP2 24,5%; GP6 19,8% 4) Rendimento: 25,6% com base na massa inicial de biomassa Composição do hidrolisado: manose 49%; GP2 2,8%; GP6 1,9% Rendimento global de manose: 73% do conteúdo inicial de manose	Nguyen et al. (2018)

GP: Grau de Polimerização

2.7 HIDRÓLISE ÁCIDA

A literatura acerca da hidrólise ácida de biomassas ricas em mananas é limitada e não há informações acerca da sua utilização em processos de escala industrial. Entretanto, a hidrólise ácida é um dos métodos mais empregados em escala industrial para a hidrólise de biomassas lignocelulósicas (BACOVSKY et al., 2013; SAVILLE; GRIFFIN; MACLEAN, 2016), havendo uma extensa literatura acerca da sua eficiência e condições operacionais.

2.7.1 Hidrólise ácida de biomassas lignocelulósicas

A hidrólise, ou sacarificação, da lignocelulose consiste na quebra das cadeias poliméricas de celulose e hemicelulose em seus açúcares monoméricos. A hidrólise completa da celulose resulta em glicose, enquanto a hemicelulose origina várias pentoses e hexoses. A hemicelulose de madeiras de coníferas (*softwood*) é composta majoritariamente por manose. Já o açúcar dominante na hemicelulose de madeiras de folhosas (*hardwood*) é geralmente a xilose (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

A sacarificação da biomassa lignocelulósica por ácido tem uma história muito mais longa que o processo enzimático. Este processo pode ser dividido em dois grupos: hidrólise com ácido concentrado e hidrólise com ácido diluído (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). Nas últimas décadas, no entanto, a hidrólise da biomassa lignocelulósica com ácido diluído tem sido utilizada apenas como forma de pré-tratamento para a etapa posterior de hidrólise enzimática da celulose (LEE; IYER; TORGET, 1999).

2.7.1.1 Hidrólise com ácido concentrado

A pesquisa básica acerca da sacarificação da biomassa lignocelulósica foi iniciada ainda no século XIX, a partir da descoberta de Henri Braconnot, em 1819, de que a lignocelulose poderia ser convertida em açúcares fermentáveis utilizando ácido sulfúrico concentrado. Assim, os primeiros estudos de conversão química da biomassa lignocelulósica foram direcionados ao uso de ácidos em concentrações superiores a 30%, à pressão atmosférica e em temperaturas baixas (30 a 50 °C) (JUNG; KIM, 2015; SHERRARD; KRESSMAN, 1945).

Ácidos concentrados, como H_2SO_4 a 70%-75% e HCl fumegante a 40%, são capazes de hidrolisar a holocelulose, pois hidrolisam rapidamente a hemicelulose e causam um inchamento da estrutura da celulose, posteriormente hidrolisando suas ligações glicosídicas (JUNG; KIM, 2015; MCMILLAN, 1992). Apesar do alto rendimento na hidrólise da celulose, a aplicação de ácidos concentrados não obteve sucesso prolongado em processos comerciais. As principais dificuldades encontradas deviam-se à natureza tóxica, corrosiva e perigosa desses compostos, aos altos custos associados à sua recuperação e à corrosão de equipamentos (MCMILLAN, 1992; SHERRARD; KRESSMAN, 1945; ZHENG; PAN; ZHANG, 2009). Dessa forma, os processos de sacarificação direta com ácido concentrado foram em grande parte descontinuados, sendo seu uso substituído por processos que utilizavam ácidos diluídos no final do século XIX, devido ao significativo avanço no desenvolvimento dessa metodologia (SHERRARD; KRESSMAN, 1945).

2.7.1.2 Hidrólise com ácido diluído

Em 1984, Simonsen propôs um processo de hidrólise de lascas de madeira ou serragem que empregava ácido sulfúrico a 0,5% por 15 min, a aproximadamente 9 atm. Contudo, esse processo apresentava um rendimento em açúcares de apenas 26,5%. As condições propostas por Simonsen foram utilizadas em duas plantas comerciais nos EUA na década de 1910, que também obtinham rendimentos baixos de 22% (SHERRARD; KRESSMAN, 1945).

Os ácidos diluídos são capazes de hidrolisar a hemicelulose, que possui estrutura amorfa, porém apresentam pouca eficiência na hidrólise da celulose, cuja estrutura é majoritariamente cristalina. Para atingir taxas aceitáveis de hidrólise da celulose, é necessário o emprego de temperaturas elevadas. Contudo, a temperatura alta aumenta também a taxa de decomposição de açúcares. Dessa forma, os processos com ácido diluído apresentam baixos rendimentos de açúcares totais em comparação aos processos com ácido concentrado (JONES; SEMRAU, 1984).

A principal vantagem da hidrólise ácida diluída é o consumo de ácido relativamente baixo (a concentração de ácido sulfúrico tipicamente utilizada varia de 0,5% a 2,0%). No entanto, esse método possui rendimento baixo e alta demanda energética (GALBE; ZACCHI, 2002). Nos processos utilizados até a década de 60,

empregavam-se temperaturas na faixa de 170 °C a 200 °C; já no início dos anos 80, diversos estudos testaram temperaturas acima de 200 °C com tempos de residência muito curtos, de alguns segundos (LEE; IYER; TORGET, 1999).

Rendimentos mais altos são favorecidos em temperatura elevada e tempo de residência curto, porém mesmo nessas condições não se obtêm rendimentos de glicose superiores a 50%-60% do valor teórico (JUNG; KIM, 2015; LEE; IYER; TORGET, 1999). A partir de diversos estudos de modelagem cinética e ensaios experimentais em escala de bancada com reatores batelada, de percolação e de pistão, concluiu-se que rendimentos de glicose acima de 70% do teórico não eram possíveis. Isto foi justificado como resultado de reações de degradação da glicose e da própria celulose, bem como pela formação de oligômeros solúveis quimicamente modificados, que não são hidrolisáveis em glicose (TORGET; KIM; LEE, 2000).

De modo a diminuir a degradação e aumentar o rendimento de açúcares, foi desenvolvido um processo de hidrólise com ácido diluído em duas etapas (HARRIS et al., 1985). No primeiro estágio, a hemicelulose é hidrolisada sob condições mais amenas, enquanto no segundo, os sólidos residuais (majoritariamente celulose) são hidrolisados sob condições mais severas. Desse modo, os açúcares da hemicelulose não são degradados, sendo possível maior recuperação de xilose, galactose, manose e arabinose (HARRIS et al., 1985). Empregando este método (condições da 1ª etapa: 180 °C, 4 min, H₂SO₄ 2,66%; e 2ª etapa: 210 °C, 1,5 min, H₂SO₄ 2,5%), Nguyen et al. (1999) obtiveram uma recuperação de açúcares da hemicelulose na faixa de 80%-90%, porém um rendimento de glicose máximo de 50% (NGUYEN et al., 2000). Essa tecnologia foi comercializada nos EUA pela BC International Corporation (BCI), que empregava uma primeira etapa de hidrólise a 170-190 °C para obter xilose e uma segunda etapa a 200-230 °C para obter glicose. As duas frações de açúcares eram posteriormente fermentadas a etanol, sendo a xilose fermentada por uma linhagem geneticamente modificada de *E. coli* (GALBE; ZACCHI, 2002; VESSIA, 2005).

Mais recentemente, estudos têm sido realizados com concentrações de ácido extremamente baixas, na faixa de 0,05% a 0,1%, que permitiriam a utilização de ligas de menor custo na construção de reatores industriais (TORGET; KIM; LEE, 2000). Torget et al. (2000) alcançou rendimentos de glicose maiores que 85% utilizando ácido sulfúrico a 0,07% e 225 °C em um reator de bancada de percolação em leito retrátil, no qual uma mola interna comprimia a biomassa à medida que a reação progredia.

Contudo, a aplicação desta tecnologia em reatores comerciais ainda não foi demonstrada (MOSIER et al., 2005).

2.7.1.3 Hidrólise ácida como pré-tratamento para hidrólise enzimática

Apesar dos contínuos esforços de pesquisa e desenvolvimento desde a industrialização dos processos de hidrólise com ácido diluído, não houve avanços significativos no aumento do rendimento de glicose desses processos. Assim, a partir dos anos 80, com o surgimento de aplicações de enzimas celulases, os estudos de sacarificação de biomassas lignocelulósicas concentraram-se em processos enzimáticos (LEE; IYER; TORGET, 1999).

A utilização de enzimas é considerada a estratégia mais viável para a hidrólise da lignocelulose por oferecer diversas vantagens em relação à hidrólise química, tais como: rendimento alto, formação mínima de subprodutos, condições de operação brandas com baixo requerimento energético e processamento ecologicamente correto (GALBE; ZACCHI, 2002; ZHENG; PAN; ZHANG, 2009).

Entretanto, a celulose não é diretamente acessível à ação das enzimas, devido à proteção da matriz de hemicelulose e lignina. Portanto, a biomassa deve sofrer uma etapa de pré-tratamento para aumentar a digestibilidade enzimática da celulose (GALBE; ZACCHI, 2002; LEE; IYER; TORGET, 1999; MOSIER et al., 2005). Os dois principais fatores que controlam a digestibilidade enzimática são a área superficial e a cristalinidade do substrato (biomassa) (LEE; IYER; TORGET, 1999; MCMILLAN, 1992).

Como a ação de ácidos diluídos sobre a lignocelulose é de hidrólise da hemicelulose, há um aumento da porosidade e da área superficial da biomassa (LEE; IYER; TORGET, 1999). Dessa forma, a hidrólise com ácido diluído tornou-se um método de pré-tratamento amplamente aceito para a etapa posterior de hidrólise enzimática, tendo sido aplicado com sucesso a inúmeras biomassas, como madeira de coníferas e folhosas, culturas herbáceas e resíduos agrícolas (ZHENG; PAN; ZHANG, 2009). O pré-tratamento com ácido diluído é o segundo mais utilizado em plantas de escala piloto e comercial, sendo o primeiro o pré-tratamento por explosão a vapor (BACOVSKY et al., 2013; SAVILLE; GRIFFIN; MACLEAN, 2016).

O pré-tratamento com ácido diluído é geralmente aplicado à biomassa moída, com tamanho de partícula próximo a 1 mm e emprega solução aquosa de ácido sulfúrico com teor de 0,5% a 5,0% (p/p) e temperatura entre 140 °C e 220 °C por um período de alguns minutos (GALBE; ZACCHI, 2002; JUNG; KIM, 2015; MCMILLAN, 1992). Em geral, é possível obter mais de 90% de solubilização da hemicelulose na forma de açúcares monoméricos ou oligoméricos durante o pré-tratamento e mais de 90% de rendimento de glicose na hidrólise enzimática da biomassa pré-tratada (JUNG; KIM, 2015; MCMILLAN, 1992).

2.7.2 Fator de severidade combinado

A natureza e extensão das alterações sofridas na biomassa durante o pré-tratamento são altamente dependentes da severidade da reação, que é definida pelo tempo de residência, temperatura e carga do catalisador (HUMBIRD et al., 2011).

O conceito de severidade combinado foi desenvolvido por Chum et al. (1990) partir de conceitos semelhantes utilizados para controlar a extensão dos processos de polpação e pré-hidrólise na indústria de papel e celulose. A combinação de temperatura e tempo em um único parâmetro já havia sido realizada por Overend e Chornet (1987) para descrever o pré-tratamento de madeiras com vapor (sem catalisador ácido) (OVEREND; CHORNET, 1987). Ao incorporar também uma função de acidez, Chum et al. (1990) demonstraram que os pré-tratamentos ácidos e *Organosolv* também podem ser correlacionados por um fator (CHUM; JOHNSON; BLACK, 1990).

O fator de severidade (R_0) utilizado por Overend e Chornet (1987) é dado pela Equação (2.1):

$$R_0 = t \exp\left(\frac{T_r - T_b}{14,75}\right) \quad (2.1)$$

em que T_r é a temperatura da reação (em °C), T_b é uma temperatura de referência, (geralmente 100 °C) e t é o tempo (em minutos) da reação.

Já o fator de severidade combinado (FSC) proposto por Chum et. al (1990) é definido pela Equação (2.2):

$$FSC = \log R_0 - pH \quad (2.2)$$

O uso de fatores de severidade é uma ferramenta muito útil no design de experimentos, pois permite que o tempo, a temperatura e a concentração do catalisador sejam variados de maneira mais significativa para minimizar o número total de experimentos realizados (CHUM; JOHNSON; BLACK, 1990).

O fator de severidade está intimamente relacionado à eficiência do pré-tratamento na hidrólise de açúcares da hemicelulose. Pré-tratamentos de maior severidade tendem a produzir mais açúcares monoméricos, mas com risco de formar quantidades significativas de produtos de degradação se as condições da reação não forem bem controladas (HUMBIRD et al., 2011).

2.7.3 Reatores de pré-tratamento com ácido diluído

Além das condições operacionais acima discutidas, o tipo de reator e seu modo de operação também apresentam grande influência sobre a estrutura física da biomassa tratada e, conseqüentemente, sobre a sua digestibilidade enzimática. Wang et al. analisaram o efeito de pré-tratamentos de mesma severidade (160 °C, 5 min e H₂SO₄ 2,0% p/p) em três reatores: reator batelada do tipo autoclave, reator batelada de explosão a vapor e reator contínuo de parafuso. Os autores observaram diferenças significativas entre o tamanho de partícula e o grau de delaminação e fibrilação da biomassa nos três pré-tratamentos e atribuíram esse resultado ao modo de descompressão do reator ao final do pré-tratamento. A liberação da pressão de forma explosiva (que ocorre no reator de explosão a vapor e no reator de parafuso) adiciona um componente mecânico à severidade da reação, proporcionando redução do tamanho de partícula, aumento da área superficial e desestruturação (delaminação e fibrilação) da parede celular da biomassa. Além disso, o reator de parafuso promove o cisalhamento mecânico da biomassa, aumentando ainda mais a digestibilidade da biomassa tratada (WANG et al., 2014).

A maioria dos processos comerciais de etanol lignocelulósico são baseados em sistemas de pré-tratamento de reatores contínuos. Isso se verifica não apenas para o pré-tratamento com ácido diluído, mas também para pré-tratamentos de explosão à vapor e de explosão de fibra com amônia (AFEX) (ELANDER, 2013). Dois estudos realizados pela companhia de engenharia Harris Group para o NREL (Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos) avaliaram o *design* e o custo de

reatores de pré-tratamento ácido em modo de operação batelada e contínuo, concluindo que os sistemas contínuos são mais vantajosos tanto do ponto de vista operacional quanto econômico. O reator batelada precisaria ter tamanho pequeno para viabilizar o controle de um tempo de residência curto no pré-tratamento. Assim, para atingir uma capacidade de processamento alta (2000 t/d), seriam necessários 16 reatores batelada, contra 10 reatores contínuos (HARRIS GROUP INC., 2001a, b). Além disso, o estudo concluiu que os reatores batelada apresentam maior complexidade operacional, requerem mais mão-de-obra, têm mais demanda de vapor devido ao resfriamento entre os ciclos e também sofrem mais fadiga devido à grande quantidade de ciclos de aquecimento e resfriamento realizados (120 ciclos por dia), apresentando, portanto, tempo de vida reduzido (HARRIS GROUP INC., 2001a).

O sistema de pré-tratamento contínuo desenvolvido pelo NREL inclui um vaso vertical para impregnação da biomassa com vapor e ácido e um reator de pré-tratamento de parafuso horizontal (HUMBIRD et al., 2011). Antes de entrar no reator contínuo, a biomassa é impregnada com vapor e ácido para garantir sua boa distribuição entre as partículas de biomassa e dentro de partículas individuais, evitando a geração de gradientes de concentração dentro do reator. Isso é particularmente importante porque o processo de pré-tratamento no reator tubular emprega elevada carga de sólidos (de modo que a transferência de massa é dificultada pela ausência de uma fase líquida livre) e porque o tempo de residência no reator é muito curto para proporcionar uma distribuição eficiente do ácido pela biomassa (ELANDER, 2013).

A etapa de impregnação é geralmente realizada a 80-100 °C em um tanque vertical ou horizontal dotado de impelidores de pás, que proporcionam a mistura da biomassa com o vapor e o ácido. O processo pode ocorrer com alto teor de sólidos (30%), através da introdução da solução ácida por bicos de spray, ou com baixo teor de sólidos (5% a 10%), através da imersão da biomassa na solução ácida, seguida da drenagem do líquido excedente (ELANDER, 2013; HARRIS GROUP INC., 2001b; HUMBIRD et al., 2011).

Em seguida, a biomassa impregnada é alimentada ao reator de pré-tratamento tipicamente por meio de alimentadores de parafuso ou pistão, que promovem a compressão da biomassa (ELANDER, 2013; HARRIS GROUP INC., 2001b; SHEKIRO et al., 2014). O ácido é adicionado ao reator a uma taxa proporcional à

vazão mássica de biomassa, e vapor de alta pressão é injetado para aquecer a carga até o ponto de bolha (HUMBIRD et al., 2011). Os sistemas de injeção e distribuição de vapor no reator de pré-tratamento devem ser projetados de maneira a minimizar os gradientes de temperatura e a condensação de vapor, que pode diluir o ácido de forma irregular e criar gradientes de concentração. Dessa forma, ao avaliar a severidade do tratamento, pode-se pressupor com maior confiabilidade que todas as partículas de biomassa experimentam o mesmo tempo de residência, temperatura e concentração de ácido dentro do reator (ELANDER, 2013).

O tempo de residência do pré-tratamento é determinado principalmente pela velocidade de movimentação da biomassa dentro do reator. Como este é um parâmetro chave da severidade e da eficácia do pré-tratamento, um bom controle do tempo de residência é muito importante. Esse controle é bastante influenciado pela configuração do reator, que pode ser vertical ou horizontal. Os reatores verticais são tipicamente mais simples e têm menor custo, mas possuem um controle de tempo de residência menos rígido em comparação aos reatores horizontais (ELANDER, 2013). Contudo, mesmo em reatores horizontais, o tempo teórico (baseado na velocidade do parafuso do reator) pode apresentar um erro considerável em relação ao tempo real, pois desconsidera a mistura reversa dos sólidos e assume um fluxo ideal. Sievers e Stickel (2018) verificaram que o tempo de residência real pode ser 40% ou até 120% maior que o tempo teórico em reator horizontal de 500 kg/d (SIEVERS; STICKEL, 2018).

Ao final do pré-tratamento, um sistema de descarga transfere contínua, ou quase continuamente, a biomassa pré-tratada do reator para um tanque receptor de baixa pressão ou pressão atmosférica, porém mantendo a temperatura e pressão constantes dentro do reator. Um dos sistemas de descarga mais simples é uma única válvula de esfera automatizada, que geralmente é chamada de válvula de descarga. A descarga através da válvula pode proporcionar um cisalhamento explosivo da biomassa pré-tratada, o que vai aumentar sua área superficial e digestibilidade enzimática. Como tal, esse tipo de sistema é frequentemente usado em reatores de pré-tratamento contínuos de explosão de vapor (ELANDER, 2013).

Por fim, o tanque receptor de biomassa pré-tratada permite a remoção de vapores da lama pré-tratada, uma vez que ela sofre rápida despressurização e resfriamento ao sair da válvula de descarga. Os vapores podem ser condensados e

podem conter, além de vapor de água, algumas espécies químicas voláteis, como o furfural e ácido acético (ELANDER, 2013).

A etapa de pré-tratamento é complexa e representa um dos maiores custos nos processos de produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas (MOSIER et al., 2005). Um esquema dos equipamentos é mostrado na Figura 9. O sistema é construído em aço-carbono e revestido com liga de níquel Incoloy 825 em todas as partes que têm contato com ácido (reator, transportador pressurizado e alimentador de parafuso).

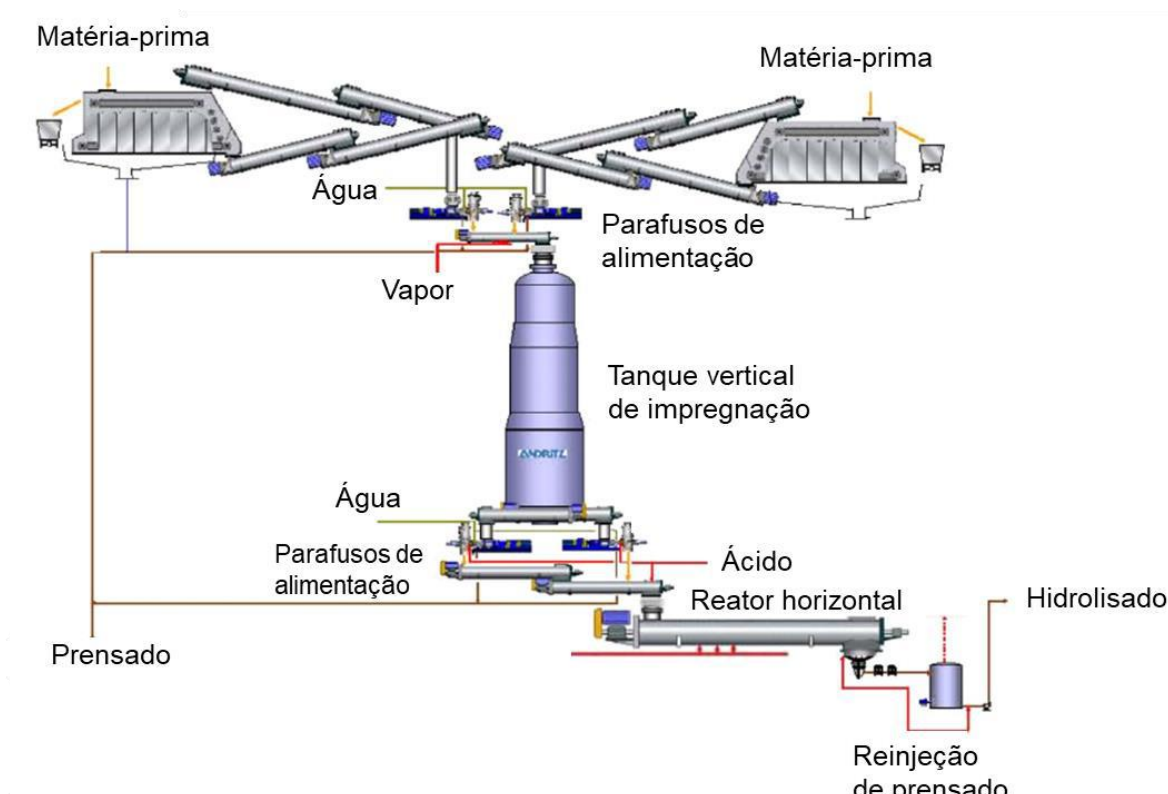


Figura 9. *Design* de sistema de pré-tratamento com reator horizontal (HUMBIRD et al., 2011).

2.7.4 Hidrólise ácida de mananas

Fulger et al. (1985) propuseram um processo de hidrólise ácida de resíduos da extração aquosa de café, que contêm 25% de manana em base seca. A hidrólise ácida da borra de café parcialmente extraída é explorada em documentos de patente que buscam aumentar o rendimento de sólidos solúveis do café torrado e moído (BENNER, 1954; DI NARDO, 1965). Contudo, Fulger et al. (1985) descrevem um método para manipular as condições de hidrólise de modo a controlar a composição

de manano-oligossacarídeos do hidrolisado, que é subseqüentemente incorporado ao extrato de café convencional.

O processo proposto por Fulger et al. (1985) é bastante semelhante a processos de hidrólise ácida de biomassas lignocelulósicas em reatores tubulares. O resíduo da extração de café é misturado com água até um teor de sólidos de 5% a 20%, o ácido é adicionado em uma proporção de 0,05% a 2,0% p/p da mistura e, então, esta mistura é alimentada a um reator de fluxo pistonado. O reator opera com temperatura preferencialmente entre 190 °C e 220 °C, com a pressão de saturação da mistura (cerca de 10-25 bar) e com tempo de residência de 6 a 60 segundos. O rendimento global de oligômeros, baseado na massa inicial do material residual da extração de café, é de cerca de 30%. A pureza dos MOS é superior a 80%, indicando que essencialmente apenas a manana, e muito pouca celulose, é hidrolisada.

Assim como na hidrólise de biomassas lignocelulósicas, a carga de ácido, a temperatura e o tempo de reação determinam eficiência da hidrólise e conseqüentemente, o grau de polimerização dos oligômeros de manose obtidos. Condições com pH mais baixo, temperatura mais alta e maior tempo de reação tendem a fornecer oligômeros com menor grau de polimerização ou, no caso limitante, o monossacarídeo manose.

Após a saída do reator, a mistura é resfriada e as frações sólida e líquida são separadas por filtração ou centrifugação, por exemplo. A neutralização da mistura pode ocorrer antes ou depois da separação sólido-líquido.

Fulger et al. (1985) empregaram nos experimentos um reator PFR de bancada com 113 mL de capacidade, alimentado com uma mistura com 4,68% de sólidos e tamanho de partícula menor que 8 mm. O estudo contemplou testes com ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, além de CO₂. Nos experimentos com ácido sulfúrico, este foi adicionado em concentração de 0,025% a 0,25% p/p, o tempo de reação foi mantido em 8 segundos e a temperatura variada entre 200 °C e 240 °C, para obter diferentes perfis de distribuição de oligômeros. O dióxido de carbono foi empregado para gerar solução aquosa com cerca de 1% em massa, resultando em um pH de 3,4 e pressão de CO₂ de 41 a 48 atm, a 240 °C. A distribuição de oligômeros é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Distribuição de manose e manano-oligossacarídeos (MOS) no hidrolisado de borra de semente de café com diferentes graus de severidade (FULGER et al., 1985)

Ácido	% ácido (p/p)	T (°C)	t (s)	Distribuição de MOS (%)								
				GP1	GP2	GP3	GP4	GP5	GP6	GP7	GP8	GP9
H ₂ SO ₄	0,25	240	6	98,6	1,4	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄	0,25	200	8	51,9	20,9	13,5	8,3	2,6	1,4	0,7	0,7	-
H ₂ SO ₄	0,1	220	8	36,3	23	15,4	10,2	6,7	4,3	2,7	1,3	-
H ₂ SO ₄	0,05	220	8	14,5	15,8	15,7	4,3	13,1	11,5	8,2	4,8	2,1
H ₂ SO ₄	0,025	240	8	12,6	14	14,9	14,7	14,3	12,7	8,9	4,7	3,3
CO ₂ 41 atm	1	200	n.i.	55,8	35,7	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂ 48 atm	1	240	n.i.	10,8	12,8	14,5	15,9	7,2	13,7	9,7	5,4	-

n.i.: Não informado; GP: grau de polimerização

2.8 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A hidrólise da estrutura da manana requer a ação sinérgica de enzimas. As enzimas envolvidas na clivagem da manana linear são as β -mananases e as β -manosidases. As β -mananases são endohidrolases que clivam aleatoriamente as ligações glicosídicas internas da cadeia principal da manana, produzindo oligossacarídeos. Em contrapartida, as β -manosidases são exohidrolases responsáveis pela hidrólise em regiões terminais não redutoras de manotriose e manobiose, resultando na manose como produto final (COSTA; FILHO, 2018).

O valor estimado do mercado global de enzimas em 2017 foi de US\$ 7.082 milhões e 80% das enzimas usadas industrialmente são enzimas hidrolíticas, principalmente aquelas que estão envolvidas na degradação de polímeros naturais. A utilização de enzimas que degradam polissacarídeos de manose, como as β -mananases e β -manosidases, tem apresentado grande potencial em diversos setores industriais (COSTA; FILHO, 2018). As mananases são aplicadas por exemplo na composição de detergentes de roupas para auxiliar na retirada de manchas difíceis de serem removidas, como manchas de molho para salada, ketchup, maionese, sorvete, loções corporais, geleias, entre outras (DAMHUS; KAASGAARD; OLSEN, 2013). Além disso, as β -manosidases, em conjunto com outras enzimas que

degradam heteropolissacarídeos de manana, têm recebido considerável interesse nas indústrias farmacêutica e alimentícia, pois juntas produzem manano-oligossacarídeos que são utilizados como prebióticos na alimentação humana e ração animal (COSTA; FILHO, 2018).

A hidrólise enzimática de mananas tem sido explorada na literatura a partir da utilização de resíduos da extração de café (FULGER et al., 1985; KENNY; FERNANDES; LECLERC, 2010; STAHL et al., 1993) e da extração do óleo da semente da palmiste (CERVERÓ et al., 2010; FAN et al., 2014), conforme apresentado no item 2.6. Não há informações acerca da utilização destes processos em escala industrial, porém a hidrólise enzimática da lignocelulose é um processo consolidado na indústria de etanol de segunda geração (SAVILLE; GRIFFIN; MACLEAN, 2016). Embora diversos produtos possam ser produzidos a partir da biomassa lignocelulósica, o mercado de etanol celulósico tem sido o principal impulsionador do desenvolvimento da hidrólise enzimática da biomassa lignocelulósica (DA SILVA et al., 2020).

Para condução desse processo em escala comercial, a hidrólise com alto teor de sólidos (> 15% p/p) é a chave para reduzir os custos de capital e obter hidrolisados com alta concentração de açúcares. Contudo, isso resulta em desafios relativos à reologia da mistura, que dificultam a transferência de massa e calor, exigindo alta demanda de energia para garantir agitação. A hidrólise em modo batelada é particularmente desafiadora em grande escala no que diz respeito à agitação do meio, porém a hidrólise em modo batelada alimentada ou modo contínuo podem reduzir a dificuldade de homogeneização, uma vez que as enzimas têm um papel fundamental sobre a viscosidade do meio durante a reação, convertendo sólidos insolúveis (polissacarídeos) em oligômeros e monômeros solúveis (SAVILLE; GRIFFIN; MACLEAN, 2016). Entretanto, configurações de reatores contínuos para a hidrólise enzimática de biomassa lignocelulósica envolvem outros desafios, como a separação sólido/líquido e a retenção da atividade da enzima reciclada no processo (STICKEL et al., 2017).

Outro desafio relativo à hidrólise com alto teor de sólidos refere-se à inibição da atividade enzimática e redução do rendimento de açúcares. Para biomassas lignocelulósicas, à medida que o teor de sólidos aumenta, a hidrólise enzimática resulta em rendimentos de glicose menores (DA SILVA et al., 2020). Entretanto, no

estudo de Monteiro et al. (2019) esse comportamento não foi verificado para a hidrólise enzimática da semente de açaí. As concentrações de manose e glicose obtidas em 72 h de hidrólise mostraram uma correlação linear com o teor de sólidos inicial, indicando que nenhum efeito de inibição significativo ocorreu durante a hidrólise da manana (MONTEIRO et al., 2019). Isso confere uma característica interessante e bastante vantajosa à hidrólise enzimática da semente de açaí.

2.9 SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE MANOSE

A partir da hidrólise de biomassas lignocelulósicas são obtidos hidrolisados em que a manose está presente em conjunto a uma mistura de açúcares e componentes da lignina. Licores obtidos em processos de polpação de madeira de coníferas, por exemplo, são considerados especialmente ricos em manose, embora seu principal monossacarídeo seja a xilose (ENNELIN et al., 2003). Nesses licores, a xilose representa 39% da massa seca, a glicose 26%, enquanto o conteúdo de manose é de 18% (SAARI; HURME, 2011).

A separação de um monossacarídeo de uma solução com uma pureza inicial baixa geralmente requer várias etapas de separação cromatográfica com vários tipos de resina (SAARI, 2011). Desse modo, a utilização de matérias-primas com alto conteúdo de manose, como a semente de açaí, representam uma grande vantagem nas etapas de separação e purificação deste açúcar.

A recuperação de manose com alta pureza a partir de hidrolisados de biomassa tem como base os seguintes processos (OROSKAR et al., 2015; SAARI; HURME, 2011; SASKA; CHEN, 2002):

- (i) separação de açúcares por cromatografia de troca iônica;
- (ii) remoção de impurezas como material inorgânico e moléculas maiores;
- (iii) descoloração com carvão ativado;
- (iv) concentração por evaporação a baixa pressão;
- (v) cristalização da manose em etanol.

As resinas de troca iônica são usadas industrialmente tanto para a separação de um açúcar de uma mistura de monossacarídeos quanto para a remoção de impurezas. A separação de frutose de misturas de glicose-frutose, por exemplo, é

realizada industrialmente com uma resina catiônica de cálcio, elevando a concentração do açúcar de cerca de 42% para 90% em base seca (SAARI, 2011).

De forma semelhante, a manose pode ser separada de misturas glicose-xilose-manose com resinas de troca iônica (SAARI; HURME, 2011; SASKA; CHEN, 2002). A partir de um licor de polpação com 18% de manose, 39% de xilose e 26% de glicose, SAARI e HURME (2011) reportam ser necessário utilizar 2 resinas para obter um conteúdo de manose de 65%: uma resina aniônica de SO_4^{-2} para a separação xilose-manose e uma resina catiônica de Ba^{+2} para separação manose-glicose.

O documento de patente US6773512, concedido à empresa Danisco Sweeteners Oy (maior produtor mundial de manose em 2016 (21WFMJ, 2020)), também descreve um processo multi-etapas para recuperação da manose de licor de sulfito, que inclui: uma separação cromatográfica arabinose-manose, precipitação de xilose, 2 separações cromatográficas xilose-manose e por fim uma separação cromatográfica para remoção de impurezas (ENNELIN et al., 2003). Com isso, é obtida uma fração rica em manose (78% em base seca), que é concentrada por evaporação até 86-93% e cristalizada em solução etanol-água. O processo de cristalização é realizado através da adição de cristais de manose (0,03% em massa) a 30 °C para iniciar a nucleação, seguida de resfriamento até 25 °C e adição lenta de etanol em proporção de aproximadamente 0,25 g etanol / g solução concentrada. A cristalização ocorre por uma batelada de 3 a 6 dias e, após filtração, os precipitados apresentam pureza de 93 a 96% (incluindo o solvente etanol como impureza). O rendimento em manose corresponde a 40%-50%. A torta de filtração é então lavada duas vezes com etanol para refinar os cristais, que após secagem são obtidos com pureza de 99,9%.

A empresa Orochem Technologies descreve na patente US9163050 um processo para a purificação de D-manose a partir do produto da hidrólise enzimática da torta de extração de óleo de palma (OROSKAR et al., 2015). A corrente de alimentação contém água, biomassa, D-manose, D-glicose, outros açúcares, agentes de cor (compostos fenólicos) e sais. A concentração de açúcares na corrente é de 14,5 Brix (14,5 g de sólidos dissolvidos em 100 g de solução) e os teores de D-manose e D-glicose são, respectivamente, 8,455% e 1,192% em massa. Após uma etapa preliminar de filtração para remoção da biomassa, a manose é separada da mistura de açúcares por meio de cromatografia de leito móvel simulado (SMB, da sigla inglesa

para *simulated moving bed*). Esse processo apresenta duas grandes vantagens em relação à cromatografia simples em batelada: é contínuo e é mais eficiente na utilização do volume do leito, reduzindo, portanto, a utilização de solvente e resina. Após a separação cromatográfica, há uma etapa de evaporação até 25-35 Brix (25-35 g de açúcares / 100 g solução), seguida de descoloração em coluna de carvão ativado, dessalinização em 2 colunas de troca iônica, concentração até 90-95 Brix e por fim uma etapa de cristalização. Para o processo de cristalização, etanol puro é adicionado à solução concentrada a 60 °C (1 g etanol / g solução), a mistura é então lentamente resfriada até 30 °C sob agitação e em seguida é mantida em repouso a 10 °C por 30 min. Os cristais são obtidos com pureza de 97% e rendimento de 90-95%.

2.10 POLIFENÓIS

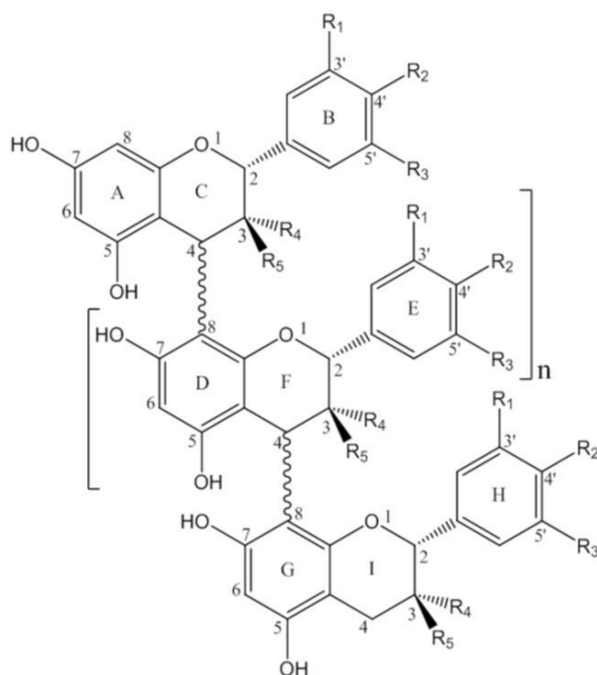
2.10.1 Estrutura química e atividade biológica

A semente de açaí possui aproximadamente 15% de extrativos (MONTEIRO et al., 2019), definidos como componentes não estruturais de parede celular que podem ser obtidos através de extração com solvente (SLUITER et al., 2008).

Os extratos da semente de açaí em metanol e etanol apresentam uma alta capacidade antioxidante, em parte devido à presença de proantocianidinas (também chamadas de taninos condensados), uma classe de polifenóis (RODRIGUES et al., 2006). Esses compostos são oligômeros ou polímeros de antocianidinas, que são flavan-3-ols como a catequina, epicatequina, galocatequina e epigalocatequina, as quais se diferenciam pelo grau de hidroxilação dos anéis (ROPIAK; RAMSAY; MUELLER-HARVEY, 2016). O tipo de ligação entre essas subunidades classifica os oligômeros em tipo B, que possuem apenas ligações C-C (Figura 10), ou tipo A, que apresentam ainda uma ou mais ligações adicionais do tipo éter entre os monômeros (YOKOTA et al., 2013).

Os principais antioxidantes identificados na semente de açaí por RODRIGUES et al. (2006) são os oligômeros de procianidinas (dímero, trímero, tetrâmero e dois pentâmeros), o ácido protocatecoico, um ácido di-hidroxibenzoico fenólico e (-)-epicatequina. O teor de polifenóis total identificado variou de 683 mg/L a 2.532 mg/L no extrato, e a concentração (18 mg/L) necessária para 50% de inibição contra os

radicais peróxil foi reportado como estando na mesma ordem de grandeza que a encontrada para o Trolox (21 mg/L). Segundo os autores, desde que sua segurança toxicológica seja confirmada por estudos adicionais, o extrato da semente do açaí poderia ser utilizado como uma fonte natural para a preparação de um novo antioxidante com função de prolongar o tempo de prateleira de alimentos (RODRIGUES et al., 2006).



Subunidades de flavan-3-ol	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Catequina	OH	OH	H	H	OH
Epicatequina	OH	OH	H	OH	H
Galocatequina	OH	OH	OH	H	OH
Epigalocatequina	OH	OH	OH	OH	H

Figura 10. Estrutura química de taninos condensados do tipo B (ROPIAK; RAMSAY; MUELLER-HARVEY, 2016)

Mais recentemente, MARTINS et al. (2020) caracterizaram o perfil polifenólico de extratos de sementes de açaí para investigar sua composição e efeitos biológicos. Os autores determinam que o extrato era majoritariamente composto por procianidinas oligoméricas do tipo B e A com grau médio de polimerização de 11,4 (> 3000 Da), formadas por catequina e epicatequina como subunidades iniciadoras e de extensão, respectivamente. Essas características são relevantes para as atividades biológicas do extrato, visto que um estudo recente demonstrou que apenas os oligômeros de epicatequina mais longos do que os trímeros possuem atividade anticancerígena (TAKANASHI et al., 2017).

Análises de citotoxicidade revelaram ainda que o extrato de semente de açaí não é tóxico para células de macrófagos e células epiteliais de mamíferos e, além disso, é capaz de proteger macrófagos do estresse oxidativo. O extrato também apresentou atividade antimicrobiana contra cepas bacterianas gram-positivas e contra o fungo *Candida albicans* (MARTINS et al., 2020). Esses dados indicam o potencial de uso de extratos de sementes de açaí para formulações cosméticas e farmacêuticas. Além disso, diversos estudos reportaram propriedades farmacológicas importantes para o extrato, como efeito vasodilatador e anti-hipertensivo, ação preventiva na função cardiovascular, renal e pulmonar e de prevenção, mitigação ou tratamento de doenças como disfunção endotelial, enfisema e bronquite crônica (SCHAUSS, 2016).

2.10.2 Mercado e aplicações

O mercado global de polifenóis foi avaliado em US\$ 1,28 bilhão em 2018 e tem uma taxa de crescimento anual estimada em 7,2% para o período de 2019 a 2025 (GRAND VIEW RESEARCH, 2019). Dentre os polifenóis, as proantocianidinas possuíam um mercado estimado em US\$ 198 milhões em 2019, que deve crescer a uma taxa de 6,0% para atingir US\$ 280 milhões até 2025 (MARKETS AND MARKETS, 2019).

Dentre as aplicações dos extratos polifenólicos, destacam-se os segmentos de bebidas e alimentos funcionais e de suplementos alimentares (GRAND VIEW RESEARCH, 2019). Para a classe de proantocianidinas, destaca-se primeiramente o segmento de fármacos e suplementos alimentares, seguido pelos segmentos de bebidas e alimentos funcionais e de cuidado pessoal e cosméticos. As proantocianidinas do tipo A são utilizadas principalmente em aplicações farmacêuticas, com ênfase em medicamentos para infecções do trato urinário. Já as proantocianidinas do tipo B possuem uma alta demanda nas indústrias de cosméticos e cuidados pessoais (MARKETS AND MARKETS, 2019).

As principais fontes de polifenóis no mercado são as sementes de uva, chá verde e maçã (GRAND VIEW RESEARCH, 2019). Especificamente para as proantocianidinas, a principal fonte é o *cranberry*, seguido por sementes de uva, casca de pinheiro, *blueberry*, *bilberry* (mirtilos) e outros (MARKETS AND MARKETS, 2019).

As sementes de uva possuem conteúdo mássico de 13,6% de compostos fenólicos (TAŞERI et al., 2018), que incluem procianidinas altamente polimerizadas, trímeros, dímeros de procianidina, epicatequina 3-O-galato e epigallocatequina (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

2.10.3 Processos de extração

O processo tradicional de produção de polifenóis baseia-se na extração por solvente, seguida pela concentração e secagem para obtenção do extrato em pó. A taxa de extração depende principalmente da seletividade do solvente escolhido, sendo a polaridade um dos fatores mais importantes para avaliar a afinidade molecular entre o solvente e o soluto (SELVAMUTHUKUMARAN; SHI, 2017). Contudo, tecnologias avançadas como extração assistida por ultrassom ou micro-ondas e extração com CO₂ supercrítico e com fluido pressurizado têm sido desenvolvidas para possibilitar menor tempo de extração, menor volume de solventes, menos resíduos tóxicos finais, maiores rendimentos de extração e melhor reprodutibilidade (AIRES, 2017; SELVAMUTHUKUMARAN; SHI, 2017).

Para a extração de procianidinas, alguns solventes utilizados são: DMSO, acetona, metanol e etanol (MITCHELL; ROBERTSON; KOH, 2017; MONRAD et al., 2010). Contudo, verificou-se que a variedade estrutural de procianidinas presentes no bagaço de uva dificulta a escolha de um solvente ótimo, pois há diferenças significativas na polaridade de procianidinas oligoméricas e poliméricas. Soluções aquosas de etanol, e até mesmo água, são mais eficientes e seletivas na extração de procianidinas de baixo peso molecular (1 a 5 unidades monoméricas), enquanto procianidinas poliméricas (com grau de polimerização maior que 10) são extraídas com maior eficiência por soluções de acetona, água e ácido acético. Para a extração de procianidinas totais (oligoméricas e poliméricas), o melhor solvente consistiu em etanol 50% (v/v) (MONRAD et al., 2010).

A Tabela 6 apresenta resultados de extrações de compostos polifenólicos diversos através de métodos tradicionais (extração com solventes) e avançados (fluidos supercríticos) a partir de biomassas residuais, como bagaços de uva, mirtilo e de frutos de sabugueiro. Além disso, são apresentados alguns métodos reportados na literatura para purificação dos extratos polifenólicos.

Tabela 6. Métodos e resultados de extração de compostos fenólicos de biomassas residuais

Biomassa	Método	Condições	Resultados	Referência
Bagaço de uva	Extração com fluido supercrítico	CO ₂ + 10% (p/p) de cosolvente (96% EtOH); 20 MPa; 40 °C; 300 min; vazão média de solvente 9,8 x 10 ⁻⁵ kg/s	Rendimento global: 5,5% com base na massa inicial de biomassa Composição de fenóis totais no extrato: 23,0 g/kg	Farias-Campomanes; Rostagno; Meireles (2013)
Bagaço de uva	Extração com solvente (EtOH 96%)	Erlenmeyer 250 mL com agitação; EtOH 96%; razão biomassa:solvente (S/L) 1:10; 40 °C; 6 h	Rendimento global: 8,2% com base na massa inicial de biomassa Composição de fenóis totais no extrato: 1,4 g/kg	Farias-Campomanes; Rostagno; Meireles (2013)
Bagaço de uva	Extração com solvente (EtOH 96%)	Soxhlet EtOH 96%; S/L 1:20; 3 h	Rendimento global: 10,4% com base na massa inicial de biomassa Composição de fenóis totais no extrato: 1,8 g/kg	Farias-Campomanes; Rostagno; Meireles (2013)
Bagaço de uva (refošk)	Extração com solvente (EtOH 50%)	EtOH 50%; 60 °C; S/L 1:20; 2 h	Composição de fenóis totais no extrato: 17,3 g/kg	Vatai; Škerget; Knez (2009)
Bagaço de uva (refošk)	Extração com fluido supercrítico + Extração com solvente	1) CO ₂ + EtOH 15 MPa; 40 °C; 0,1 L/min 2) EtOH 50%; 60 °C; S/L 1:20; 2 h	1) Composição de fenóis totais no extrato: ~18 g/kg 2) Composição de fenóis totais no extrato: ~50 g/kg	Vatai; Škerget; Knez (2009)
Sementes de uva	Extração com solvente (acetona 80%)	Extração: 100 kg de biomassa, 150 L de solução acetona 80% (0,667 kg/L, ou S/L 1:1,5); 25 °C. O solvente é filtrado e a extração é repetida 4 vezes (Concentração final 0,1667 kg/L, ou S/L 1:6). Etapas de purificação: Concentração do solvente, Filtração, Ultrafiltração e Extração de compostos monoméricos com etil acetato	Rendimento global: 4,2%-4,5% com base na massa inicial de biomassa Composição do extrato final: 24-26% de dímeros de proantocianidinas; 15% de trímeros e tetrâmeros de procianidol	Frangi et al. (1996)
Sementes de uva	Extração com água	Extração: 181,4 kg de biomassa seca; 1135,6 L de água (0,1597 kg/L, ou S/L 1:6); 115°C; 2h. Etapas de purificação: Ultrafiltração, Adsorção, Eluição com etanol 20%, Concentração por osmose inversa, Secagem à vácuo	Rendimento global: 8% com base na massa inicial de biomassa	Nafisii-Mowaghar et al. (1999)
Sementes de uva	Extração com água	Extração: 68 kg de biomassa seca; 163,5 L de água (0,416 kg/L, ou S/L 1:2,4); 100°C; 2h. Rinsagem com 81,8 L de água (concentração final 0,277 kg/L ou S/L 1:3,6) Etapas de purificação: Tratamento enzimático com pectinase; Acidificação até pH 2,5; Adsorção; Eluição com etanol 95%; Remoção do solvente a vácuo, Secagem (spray drying)	Rendimento da extração: 2,5% a 4,4% com base na massa inicial de biomassa Composição do extrato aquoso: 6.640 a 11.680 mg/L fenóis totais (11,3-12,3% monômeros, 67,5-70,4% oligômeros; 17,4-21,1% polímeros) Rendimento global após purificação: 1,7-2,4% com base na massa inicial de biomassa Composição do extrato em pó: fenóis totais 897-933 g/kg (12,0-14,0% monômeros, 72,7-74,9% oligômeros; 11,0-15,2% polímeros)	Shrikhande et al. (2003)
Sementes de uva	Extração com água	Extração: 3220,5 kg de biomassa seca; 7570,8 L de água (0,425 kg/L, ou S/L 1:2,35); 100 °C; 2 h. Etapas de purificação: Tratamento enzimático com pectinase; Acidificação até pH 2,5; Resfriamento e Armazenamento; Neutralização até pH 4,5; Filtração; Adsorção; Eluição com etanol 95%; Remoção do solvente a vácuo, Secagem (spray drying)	Rendimento da extração: 13.040 mg/L fenóis totais, equivalente a 3% com base na massa inicial de biomassa Composição do extrato aquoso: 10,9% monômeros, 75,2% oligômeros; 13,9% polímeros Concentração após adsorção e eluição: 63.000 mg/L fenóis totais Rendimento global após purificação: 2,29% com base na massa inicial de biomassa Composição do extrato em pó: fenóis totais 942 g/kg (11,7% monômeros, 74,3% oligômeros; 14% polímeros)	Shrikhande et al. (2003)
Sementes de uva	Extração com solvente assistida por microondas	MeOH 100%; 66 °C; 1 g de biomassa seca; 15 mL solvente (S/L 1:15) a) 150 W; 200 s b) 300 W; 20 s c) 30 W; 200 s	Rendimento de fenólicos: a) 14,36% ± 1,06%; b) 12,21% ± 0,58%; c) 13,16% ± 0,63% com base na massa inicial de biomassa Conteúdo de fenóis: a) 383 ± 28; b) 372 ± 12; c) 405 ± 6 g/kg	Hong et al. (2001)
Sementes de uva	Extração com solvente	MeOH 100%; 25 °C; 1 g de biomassa seca; 15 mL solvente (S/L 1:15); 3 h	Rendimento de fenólicos: a) 12,92% ± 0,03% com base na massa inicial de biomassa Conteúdo de fenóis: 391 ± 39 g/kg	Hong et al. (2001)
Bagaço de frutos de sabugueiro (Sambucus nigra L.)	Extração com fluido supercrítico fracionada	Extração em 2 etapas: 1) CO ₂ supercrítico 20,9 MPa; 40 °C; 55 min; vazão de solvente 12,3 x 10 ⁻⁵ kg/s; S/L 1:229 2) EtOH/H ₂ O 20:80; 20,9 MPa; 40°C; 45 min; vazão de solvente 7,20 x 10 ⁻⁵ kg/s; S/L 1:135	Rendimento da extração: 24,2% com base na massa inicial de biomassa Composição de fenóis totais no extrato: 76 g/kg	Seabra et al. (2010)
Bagaço de frutos de sabugueiro (Sambucus nigra L.)	Extração com fluido supercrítico fracionada	Extração em 2 etapas: 1) CO ₂ supercrítico 20,9 MPa; 40 °C; 55 min; vazão de solvente 12,3 x 10 ⁻⁵ kg/s; S/L 1:229 2) CO ₂ /EtOH/H ₂ O 80:10:10; 20,9 MPa; 40 °C; 45 min; vazão de solvente 7,20 x 10 ⁻⁵ kg/s; S/L 1:135	Rendimento da extração: 6,9% com base na massa inicial de biomassa Composição de fenóis totais no extrato: 158 g/kg	Seabra et al. (2010)
Bagaço de mirtilo	Extração com solvente	Soxhlet acetona 100%; S/L 1:30; 6 h	Rendimento da extração: 32,4% com base na massa inicial de biomassa Composição de fenóis totais no extrato: 86 g/kg	Paes et al. (2014)
Bagaço de mirtilo	Extração com fluido supercrítico	CO ₂ /EtOH/H ₂ O 90:5:5; 20 MPa; 40 °C; vazão de solvente 1,4 x 10 ⁻⁵ kg/s	Rendimento da extração: 2,7% com base na massa inicial de biomassa Composição de fenóis totais no extrato: 134 g/kg	Paes et al. (2014)

Os equipamentos industriais para extração sólido-líquido podem ser projetados para processamento em batelada ou contínuo e o método de contato dos sólidos com o solvente pode ser por percolação do solvente através de um leito de sólidos ou por imersão do sólido no solvente seguida por agitação da mistura. Quando a imersão é usada, é comum a operação contracorrente de vários estágios. Na percolação, são adequados tanto extratores em estágios quanto diferenciais. Os extratores devem ser eficientes para minimizar a necessidade de solvente, pois há um alto custo relacionado à sua recuperação (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

A extração por imersão em modo batelada é adequada para sólidos finos, menores que 0,1 mm, que são facilmente suspensos no solvente por meio da agitação por injeção de ar ou por pás mecânicas. Contudo, quando os sólidos possuem tamanho de partícula maior, são utilizadas técnicas de percolação. Nesse caso, para atingir uma alta concentração de soluto no solvente em modo batelada, é utilizada uma série de tanques cilíndricos com solvente em contracorrente, em que o solvente puro sempre entra em contato com os sólidos que foram extraídos por mais tempo. Apesar do sistema ser contínuo em relação ao solvente e ao extrato, os sólidos são processados em batelada. Esse tipo de sistema é utilizado, por exemplo, para extração de taninos de madeira ou serragem (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

Quando a extração é realizada em larga escala, é preferível utilizar equipamentos que operam com fluxo contínuo tanto de líquidos quanto de sólidos. Há diversos tipos de extratores contínuos, especialmente na indústria de alimentos, que se diferenciam principalmente quanto à maneira como os sólidos são transportados e quanto ao grau de agitação das misturas sólido-líquido. Alguns exemplos são o extrator Bollmann (vertical, de caçambas móveis e perfuradas), o extrator Rotocel (de carcaça redonda, dividida em células com fundo perfurado, que gira lentamente), o extrator De Smet (que consiste em uma correia transportadora horizontal e perfurada) e o extrator De Danske Sukker (inclinado e de parafuso duplo). Esses extratores são capazes de processar grandes quantidades de sólidos, de 200 a 7000 toneladas por dia, e são empregados, por exemplo, para extração de óleo de soja e de açúcar da cana-de-açúcar e da beterraba (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

3 PREMISSAS E DEFINIÇÕES

Nessa seção são detalhadas as premissas utilizadas para a simulação da biorrefinaria deste trabalho e são apresentadas as principais definições resultantes, tais como a capacidade de processamento da planta, as características da biomassa simulada e os modelos termodinâmicos e a base de dados de componentes utilizados no *software* de simulação.

3.1 CAPACIDADE DA PLANTA E DISPONIBILIDADE DE MATÉRIA-PRIMA

A capacidade da planta foi definida como 48 t/dia (ou 2.000 kg/h) e o tempo de operação como 7880 h/ano para considerar eventualidades ou paradas da planta. Assim, a capacidade anual de processamento é de 15.760 toneladas de semente de açaí.

A disponibilidade de semente de açaí é altamente concentrada na região metropolitana de Belém, principalmente nos municípios de Castanhal, Belém e Ananindeua, onde se situa a maioria dos processadores de polpa (ALMEIDA et al., 2019). No município de Belém concentram-se milhares de pequenos batedores, com capacidade de produção de cerca de 100 kg polpa por dia (ALMEIDA et al., 2016; ALMEIDA et al., 2019; OLIVEIRA, 2016) e que geram conseqüentemente cerca de 390 kg (base úmida) de semente por dia². Já em Castanhal, há cerca de 30 empresas de médio e grande porte (PALHETA, 2019), cuja capacidade de processamento alcança centenas de toneladas de polpa por dia. As empresas Açaí Santa Helena e Amazônia Polpas, por exemplo, estão situadas em Castanhal e possuem capacidade de produção, respectivamente, de 90 t/dia e 220 t/dia de polpa (AÇAÍ SANTA HELENA, 2020; AMAZON POLPAS, 2020). Assim, as duas empresas podem gerar conjuntamente cerca de 1210 toneladas de semente por dia.

A logística de abastecimento e o controle de qualidade da matéria-prima tendem a ser facilitados caso a planta tenha como principais fornecedores as grandes indústrias de polpa de Castanhal, já que haveria um número pequeno de fornecedores e menor variabilidade nas condições de armazenamento. Contudo, a oferta de

² Considerou-se que a semente e a polpa aproveitada (que exclui os sólidos retidos na peneira e não considera adição de água no despulpamento) correspondem, respectivamente, a 75% e 19% da massa do fruto fresco, em base úmida (PESSOA et al., 2010).

matéria-prima desses agentes pode ser prejudicada devido à competição com a queima para geração de energia, que é praticada tanto pelas indústrias de polpa quanto por fábricas de cerâmica e cimento. Apesar disso, mesmo considerando os dois grupos de fornecedores (processadores de pequeno e grande porte), a logística de abastecimento teria como vantagem uma grande concentração espacial da matéria-prima em um raio de 70 km do município de Belém.

3.2 CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA

A composição da biomassa utilizada na simulação corresponde ao valor médio dos resultados reportados por MONTEIRO et al., 2019 e RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015. A ramnose não foi incluída, pois esse açúcar não foi detectado por Monteiro et al. (2019) e, portanto, não há dados acerca da sua hidrólise. A última coluna da Tabela 7 apresenta a composição da fração sólida (isto é, a composição em base seca) utilizada na simulação, que foi calculada a partir da normalização do somatório das frações mássicas dos componentes para 100%.

Tabela 7. Composição mássica da semente de açaí utilizada na simulação

Componente	Ref. 1 (%)	Ref. 2a (%)	Ref. 2b (%)	Média (%)	Média normalizada (%)
Manana	48,24	47,09	52,46	49,26	53,90
Glucana	7,79	6,09	8,40	7,43	8,13
Xilana	2,80	1,83	2,05	2,23	2,44
Galactana	1,29	1,79	1,51	1,53	1,67
Arabinana	0,61	0,40	0,63	0,55	0,60
Ramnana	0,15	-	-	-	-
Lignina	17,30	18,34	19,54	18,39	20,12
Extrativos	9,50	15,45	9,89	11,61	12,71
Cinzas	0,16	0,61	0,44	0,40	0,44
Soma	87,83	91,60	94,92	91,40	100,00

Ref. 1 - RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015; Ref. 2a - Lote 1, MONTEIRO et al., 2019;

Ref. 2b - Lote 2 (sementes inteiras), MONTEIRO et al., 2019

Neste trabalho, foi admitido um teor de umidade médio de 45% para as sementes recebidas na fábrica, tendo como base o estudo de (CASTRO, 2019), que

avaliou um tamanho de amostra grande (150 kg de sementes) após um armazenamento que corresponde à realidade praticada pelos produtores de polpa. Contudo, é evidente que a matéria-prima recebida na biorrefinaria apresentará uma variabilidade do teor de umidade entre lotes, podendo variar com o fornecedor, tempo de estocagem e até mesmo com as condições climáticas. O processo de acondicionamento, detalhado na seção 4.1, prevê a redução do teor de umidade para 10% de forma a garantir a estabilidade durante o armazenamento e a qualidade da biomassa processada.

A densidade admitida para a biomassa, de 1488,5 kg/m³, corresponde à média das densidades determinadas por BARBOSA et al. (2019) para sementes secas e moídas com $d > 1,19$ mm.

3.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA E PREMISSAS DE SIMULAÇÃO

A simulação do processo foi realizada em Aspen Plus V8.8 (Aspen Technology Inc) para gerar os balanços de massa e energia a partir dos quais são calculados os requisitos de matérias-primas e utilidades. O modelo termodinâmico NRTL (*non-random two-liquid*) foi aplicado para calcular os coeficientes de atividade da fase líquida, pois é recomendado para sistemas químicos a baixa pressão (< 10 bar), sendo capaz de descrever o equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de soluções que apresentam desvios elevados da idealidade com compostos polares e apolares. Para descrição da fase vapor foi utilizado o modelo Redlick-Kwong (RK), uma equação de estado cúbica aplicável para sistemas em pressões baixas (< 10 bar) com pequena não-idealidade da fase de vapor (sem ácidos orgânicos) (SADHUKHAN; NG; HERNANDEZ, 2014).

Muitos trabalhos de simulação de biorrefinarias utilizam os modelos NRTL-RK ou NRTL-HOC (CARMONA-GARCIA; ORTIZ-SÁNCHEZ; CARDONA-ALZATE, 2019; DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2017; GONZÁLEZ et al., 2016; QUINTERO; MONCADA; CARDONA, 2013). Esse último refere-se ao modelo NRTL para fase líquida e ao modelo Hayden-O'Connel para a fase vapor, que é apropriado para sistemas mais não-ideais, que incluem ácidos carboxílicos. Como a semente de açaí não possui acetato em sua composição, diferentemente de biomassas lignocelulósicas (JUNQUEIRA et al., 2015), a sua hidrólise ácida gera baixíssimos

níveis de ácido acético (60–210 mg/L, MONTEIRO et al., 2019). Por isso, não foi necessário utilizar o modelo de Hayden-O’Connel nesta simulação.

O software não possui em seu banco de dados os compostos manana, glucana, lignina e enzimas hidrolíticas utilizadas no processo. Por isso, as propriedades desses compostos foram extraídas da base de dados desenvolvida pelo NREL: NREL/TP-425-20685 “*Development of an Aspen Plus physical property database for biofuels components*” (WOOLEY; PUTSCHE, 1996).

As correntes materiais utilizadas na simulação são da classe MIXCISLD – segundo a nomenclatura específica da modelagem em Aspen Plus – sendo assim constituídas por duas subcorrentes: uma de líquido e vapor (MIXED) e uma de sólidos (CISOLID, *conventional inert solid*). Os sólidos foram modelados em Aspen Plus por espécies tipo CISOLID (convencionais e inertes), que permitem considerar suas respectivas fórmulas químicas, porém desconsiderando qualquer influência no equilíbrio de fases de cada corrente.

4 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo consiste em seis unidades principais:

S-100: acondicionamento da biomassa;

S-200: extração de compostos fenólicos;

S-300: hidrólise ácida;

S-400: hidrólise enzimática;

S-500: purificação e concentração da manose; e

S-600: co-geração de energia elétrica e fluido térmico de utilidade.

A Figura 11 apresenta um esquema básico do processamento proposto. Todos os fluxogramas de simulação em Aspen Plus V8.8 são apresentados no Apêndice A.

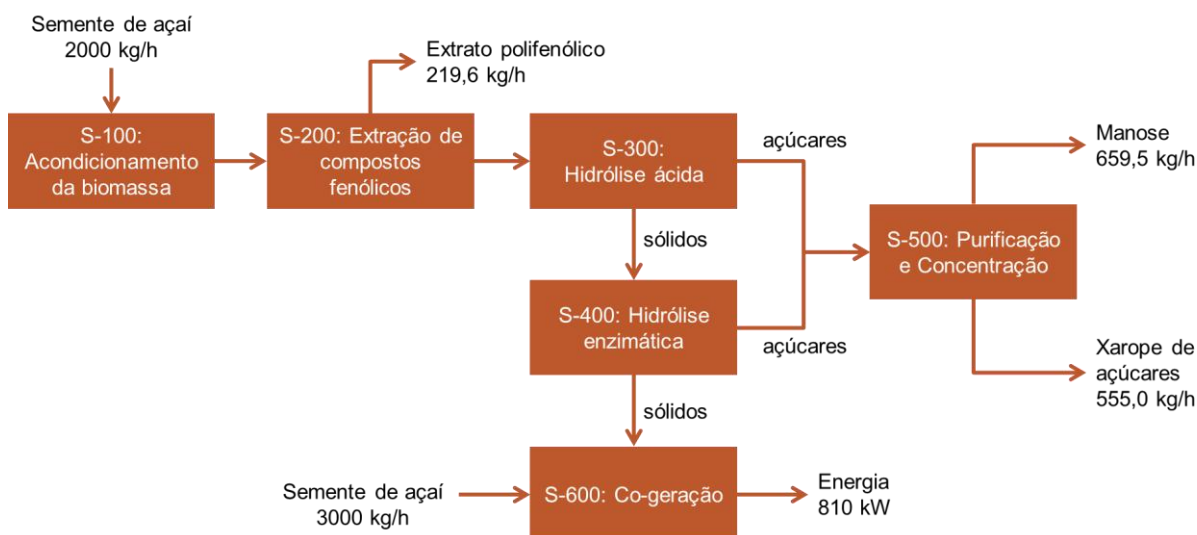


Figura 11. Esquema de processamento da semente de açaí

4.1 ACONDICIONAMENTO DA BIOMASSA

O objetivo desta seção é proporcionar o pré-processamento e armazenamento da biomassa, preservando sua qualidade até que seja utilizada no processo de conversão. Esta seção não foi simulada porque não contempla uma conversão química da biomassa, apenas modificações físicas que possibilitam a sua conversão posterior. Além disso, para o escopo desse trabalho não são necessários resultados detalhados dos processos contemplados nessa seção. A distribuição de tamanho de partícula resultante do processo de moagem, por exemplo, não é um parâmetro

considerado neste trabalho, pois utilizou-se como premissa um tamanho médio de partícula que possibilita a conversão química da biomassa.

Contudo, a escolha dos processos desta seção é discutida a seguir porque compõe o custo de equipamentos e utilidades da planta. Assim sendo, os equipamentos foram dimensionados de forma simplificada a partir da capacidade de processamento desejada e o consumo de utilidades foi obtido a partir da literatura ou de fichas técnicas dos equipamentos.

Sementes secas até 15% de umidade podem ser armazenadas por até 180 dias a 20 °C sem que haja contaminação microbiológica ou variação no teor de umidade (DO NASCIMENTO; CICERO; NOVEMBRE, 2010; DO NASCIMENTO; MORAES, 2011). Não há dados na literatura acerca de alterações na composição das sementes durante o armazenamento, contudo, como as sementes não apresentam variação de umidade nem contaminação microbiológica, admitiu-se que não há modificação significativa na composição nas condições descritas acima. Para possibilitar um tempo de armazenamento semelhante à temperatura ambiente (23 °C a 32 °C nas condições climáticas de Belém), propôs-se neste trabalho que a umidade das sementes seja reduzida até 10%. Esse é também o teor de umidade típico para aproveitamento do bagaço e sementes de uva (ROBERTS; KIDD; PADILLA-ZAKOUR, 2008; TAŞERI et al., 2018).

Dessa forma, o processo de acondicionamento proposto para as sementes de açaí é composto pelas seguintes etapas: recepção de sementes com teor médio de umidade de 45%, lavagem para remoção de sujidades, drenagem e secagem até teor de umidade de 10%, moagem e por fim armazenagem em silo. O fluxograma do processo de acondicionamento da biomassa é apresentado na Figura 12.

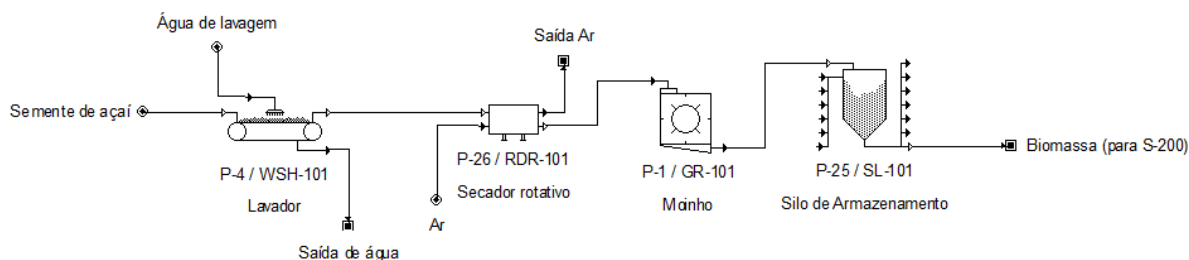


Figura 12. Fluxograma da seção de acondicionamento da semente de açaí (S-100)

A lavagem das sementes é conduzida em equipamento de lavagem por imersão e pulverização, tipicamente utilizado na indústria de alimentos para limpeza de frutas e vegetais. O equipamento é composto por dois tanques e uma correia transportadora. Nos tanques ocorre a lavagem por imersão em água, com agitação assistida por ar. Posteriormente, o produto é pulverizado com água à medida que é transportado para fora do segundo recipiente. Finalmente, um tambor perfurado drena a água remanescente do produto lavado (SARAVACOS; KOSTAROPOULOS, 2016). O teor de umidade das sementes após a drenagem foi admitido como 35%, podendo ser atingido através da circulação forçada de ar com ventiladores durante a drenagem.

A secagem é realizada por convecção direta em secador rotativo, um secador contínuo amplamente utilizado para secagem de biomassas (PERRY; GREEN, 1997). Considerando que as sementes de açaí contêm compostos fenólicos que são termossensíveis e que temperaturas superiores a 60 °C resultam na degradação de polifenóis durante a secagem de sementes de uva (TAŞERI et al., 2018), propôs-se que a temperatura de secagem das sementes de açaí seja inferior a 60-70 °C. A partir de uma capacidade de secagem de 1,45 g água evaporada/(s m²), reportada para a secagem de compostos termossensíveis a 65 °C (PERRY; GREEN, 1997), estima-se que a área do secador necessária para reduzir o teor de umidade de 35% para 10% em 2000 kg/h (base seca) de sementes seja de 158 m². A Tabela 8 apresenta as premissas e resultados do dimensionamento do secador rotativo.

Tabela 8. Dados do secador rotativo

Propriedade	Unidade	Valor
Umidade inicial	%	35%
Umidade final	%	10%
Vazão de alimentação	kg/h	3076,9
Vazão de saída de biomassa	kg/h	2222,2
Vazão de água evaporada	kg/h	854,7
Capacidade de secagem	g/(s m ²)	1,5 ^a
Consumo de vapor	kg/h	2041 ^a
Área	m ²	158,3
L/D		5,5 ^a
Comprimento	m	16,6
Diâmetro	m	3,0
Volume	m ³	119,8

^a PERRY; GREEN, 1997

Após a etapa de secagem, as sementes são moídas em um moinho de martelos para obtenção de tamanho de partícula de 2-3 mm. Os sistemas de moinhos de martelos tendem a ser altamente sensíveis ao teor de umidade da biomassa, com o consumo de energia aumentando consideravelmente à medida que o teor de umidade aumenta (KENNEY et al., 2013). Por isso, propôs-se que o processo de moagem seja realizado após a etapa de secagem das sementes.

Os moinhos de martelos são comumente empregados para cominuição de biomassa devido a seu alto rendimento e versatilidade no processamento de uma ampla gama de materiais. Dessa forma, propõe-se a cominuição das sementes de açaí com tamanho inicial de 9-12 mm utilizando um moinho de martelo com abertura de peneira de 3 mm para atingir um tamanho de partícula final de 2-3 mm. Após a saída do moinho, a biomassa é peneirada em peneiras vibratórias e partículas maiores que 3 mm são recicladas para o moinho. Por fim, a biomassa seca e moída é armazenada em silo para posterior processamento.

4.2 EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

O processo proposto para extração de compostos fenólicos baseia-se na extração convencional com etanol, segundo dados do grupo do Laboratório de Biocatálise do Instituto Nacional de Tecnologia, que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Condições operacionais de extração de compostos fenólicos

Teor de etanol	50%
Temperatura	40 °C
Tempo	60 min
Razão sólido:líquido (m/v)	1:8
Teor de fenólicos	53,1 mg/ g extrato ^a

^a equivalentes de pirogalol

A extração foi modelada em um reator de conversão (RStoic) a 45 °C com uma conversão de 95% na solubilização do componente EXTRACT, presente na subcorrente sólida (CISOLID), em extrativos solúveis, definidos como o componente EXTRSOL na corrente de líquidos e vapor (MIXED). Este componente foi definido com as propriedades da catequina, já existente no banco de dados do *software*.

O extrato resultante é concentrado em evaporadores de triplo efeito de filme fino descendente, a baixas pressões e temperaturas. O extrato concentrado sofre processo de secagem em *spray dryer*, enquanto o solvente evaporado é condensado e reciclado, resultando em uma recuperação de 99,9% do etanol utilizado. A Figura 13 apresenta um fluxograma geral do processo.

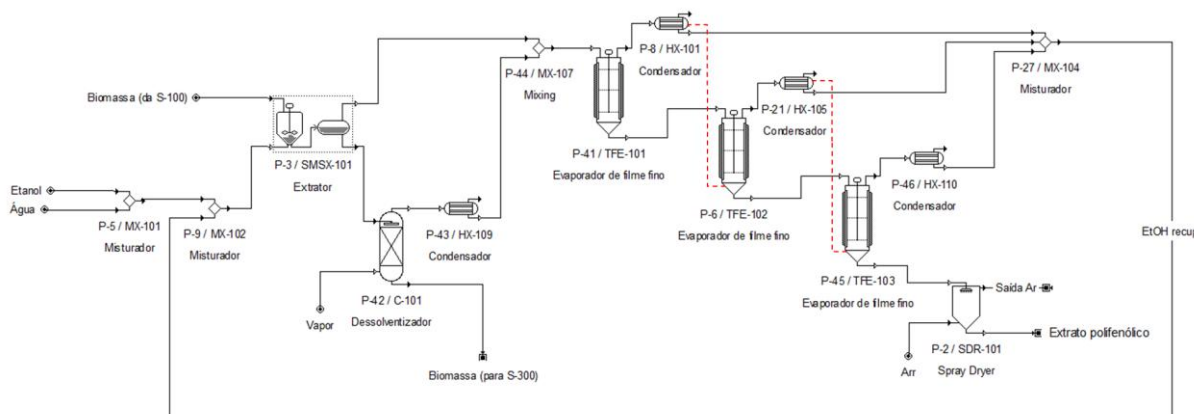


Figura 13. Fluxograma da seção de extração de compostos fenólicos (S-200)

O extrator selecionado é do tipo De Smet, um extrator contínuo horizontal de correia perfurada. O equipamento consiste em uma câmara retangular longa dentro da qual uma esteira de malha de aço inoxidável se movimenta lentamente (Figura 14). A câmara é fechada hermeticamente de modo a reduzir a perda de solvente e a biomassa é carregada e descarregada nas extremidades da correia por meio de válvulas rotativas. A velocidade da correia é ajustada automaticamente para manter a profundidade desejada de sólidos. O solvente é pulverizado sobre os sólidos em contracorrente, começando na extremidade de descarga da correia. Abaixo da esteira há compartimentos para a coleta de solvente, que são ligados a bombas centrífugas para recirculação de parte do solvente e retirada contínua do extrato (MOSENTHIN et al., 2016; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Esse tipo de reator pode operar tanto com percolação do solvente através dos sólidos quanto com a imersão dos sólidos no solvente. Por isso a razão sólido:líquido (S/L) pode ser ajustada em uma ampla faixa, podendo-se utilizar valores de até 1:1 (KASSING et al., 2010). Nesse trabalho foi admitida uma razão S/L conservadora, de 1:6, mais próxima à razão utilizada experimentalmente em bancada, devido à falta de informações acerca do rendimento da extração com maior razão S/L em operação contracorrente.

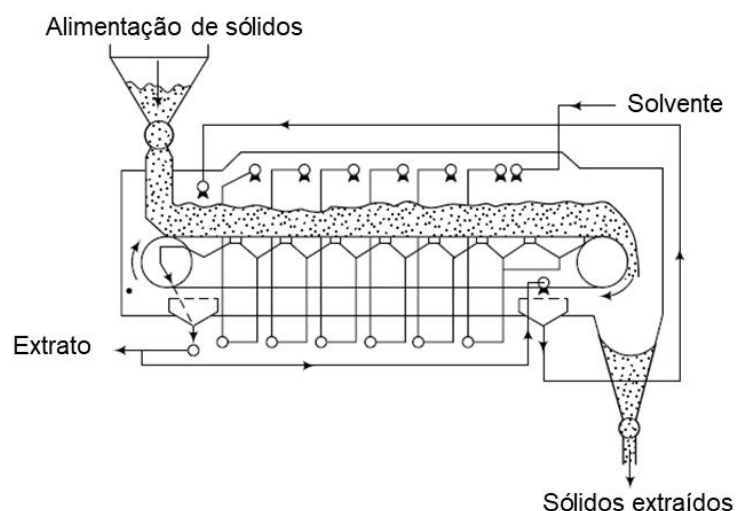


Figura 14. Extrator contínuo de correia perfurada (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011)

Após a saída do extrator, a biomassa contém 33% em massa de solvente impregnado e é transferida para um dessolventizador, através de um transportador hermeticamente fechado, para recuperação do solvente. O dessolventizador é uma coluna de pratos perfurados que possuem braços giratórios. A biomassa impregnada com solvente é alimentada pelo topo, movimentada de forma circular sobre cada prato e transferida por gravidade para os compartimentos inferiores através dos orifícios dos pratos. Na parte inferior do dessolventizador é injetado vapor saturado para vaporizar o solvente presente na matéria-prima. Desse modo, o vapor entra em contato com a biomassa em contracorrente. No último compartimento, o solvente é completamente removido e a biomassa é descarregada apenas com umidade (MOSENTHIN et al., 2016; SCHUMACHER, 1986).

A coluna foi simulada com o bloco RadFrac com 6 estágios perfeitos, alimentação de biomassa no primeiro estágio e entrada de vapor a 125 °C no último estágio. A recuperação do solvente na coluna foi definida como 99,99%, sendo necessária para tal uma vazão de vapor de 363 kg/h. O vapor com solvente é condensado e enviado para os evaporadores.

O extrato etanólico é concentrado em evaporadores de filme descendente de triplo efeito. Este equipamento é popular para concentrar soluções termossensíveis, como sucos de frutas e leite, pois tem tempo de residência curto, não superaquece o líquido e porque os coeficientes de transferência de calor são altos mesmo em temperaturas de ebulição baixas. A solução entra pelo topo do evaporador e flui como um filme pelas paredes internas dos tubos, enquanto o concentrado e o vapor

produzidos são separados na parte inferior (PERRY; GREEN, 1997; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; WIEGAND, 1971). Os balanços de massa e as cargas térmicas foram obtidos através da simulação de três tanques flash em série com integração energética, em condições típicas de evaporadores de filme descendente para sistemas termossensíveis ($T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P < 1\text{ atm}$) (WIEGAND, 1971). A carga tem 1,97% de extrativos em base mássica e na saída do terceiro efeito atinge-se uma concentração de 32,6%. A vazão mássica total de concentrado é de 718,47 kg/h, sendo 234,22 kg/h de produto, 5,4 kg/h de etanol residual e 478,85 kg/h de água. As premissas e resultados de simulação dos evaporadores estão apresentados na

Tabela 10.

Tabela 10. Premissas e resultados dos evaporadores de filme descendente de triplo efeito

Estágio	1º	2º	3º
U (kW/m ² K) ^a	2,98	2,56	1,85
Temperatura do líquido (°C)	70	60	42
Temperatura do vapor de aquecimento (°C)	75	65	51
Pressão (atm)	0,586	0,289	0,082
ΔT (°C)	5,0	5,4	9,4
Carga térmica (kW)	1440,86	1532,15	1657,11
Área de troca térmica (m ²)	96,67	111,60	96,00
Vazão de alimentação (kg/h)	11962,3	7511,2	3561,2
Vazão de condensado (kg/h)	4451,1	3949,9	2842,8
Concentração de extrativos	3,12%	6,58%	32,60%
Concentração de etanol no condensado	74,6%	58,0%	13,5%

^a SEADER; HENLEY; ROPER, (2011)

A corrente concentrada é seca em um *spray dryer* para obtenção do produto em pó com umidade de 4%. A atomização é uma técnica especialmente útil para o encapsulamento de ingredientes alimentares sensíveis ao calor, incluindo compostos polifenólicos, pois o processo de secagem é muito rápido e o núcleo é aquecido a temperaturas geralmente inferiores a 100 °C (FANG; BHANDARI, 2011). O *spray dryer* não foi simulado, pois não eram necessários dados detalhados sobre a sua operação para o escopo deste trabalho (apenas a taxa de evaporação é necessária para a cotação do equipamento). A recuperação de produto foi admitida como 90% em relação à vazão mássica de entrada no equipamento, conforme reportado por Shofinita; Langrish (2014) e Tanabe; Kanda; Yanagida (2002). Dessa forma, a vazão

mássica de produto final é de 219,58 kg/h. A Tabela 11 resume os dados e premissas relacionados ao *spray dryer*.

Tabela 11. Dados e premissas de operação do spray dryer

Vazão mássica de alimentação (kg/h)	718,47
Conteúdo de extrativos na alimentação	32,60%
Vazão mássica de extrativos (kg/h)	234,2
Umidade final	4%
Recuperação mássica	90%
Vazão mássica de produto (kg/h)	219,58
Taxa de evaporação (kg/h)	498,89

4.3 HIDRÓLISE ÁCIDA

No presente projeto, as reações de hidrólise são catalisadas usando ácido sulfúrico diluído e vapor em um reator de parafuso horizontal com um tempo de residência curto, conforme apresentado na seção 2.7.3 **Error! Reference source not found.** Antes da entrada no reator, a biomassa é movimentada por parafusos de transporte até um tanque vertical de impregnação, que proporciona a mistura adequada da biomassa ao vapor e ácido. O tanque de impregnação foi projetado para um tempo de residência de 10 minutos a uma temperatura de 100 °C, de modo que não ocorram reações de hidrólise nesta etapa. O reator de hidrólise opera a 158 °C, 5,6 atm, com tempo de residência de 9 minutos, carga de sólidos de 30% e carga de ácido de 12 mg/g de biomassa seca. Esse tipo de reator é típico de pré-tratamentos ácidos de biomassas lignocelulósicas e as condições operacionais foram baseadas no estudo do NREL para resíduos de milho (HUMBIRD et al., 2011).

Após o reator, a lama hidrolisada é enviada a um tanque flash de *blowdown*, vaporizando uma grande quantidade de água, e a um reator de condicionamento, em que se utiliza amônia para aumentar o pH da mistura. Embora o hidróxido de cálcio seja muito utilizado em processos de neutralização e tenha menor custo que a amônia, a geração de precipitado e a perda de açúcares são pontos desvantajosos da sua utilização (HUMBIRD et al., 2011). Por isso, nesse estudo optou-se pela amônia conforme o estudo do NREL.

Em seguida, as frações sólida e líquida são separadas em filtro a vácuo. A fração sólida é enviada à seção de Hidrólise Enzimática (S-400), e o líquido

(hidrolisado) à seção de Purificação e Concentração (S-500). Um fluxograma geral deste processo é apresentado na Figura 15.

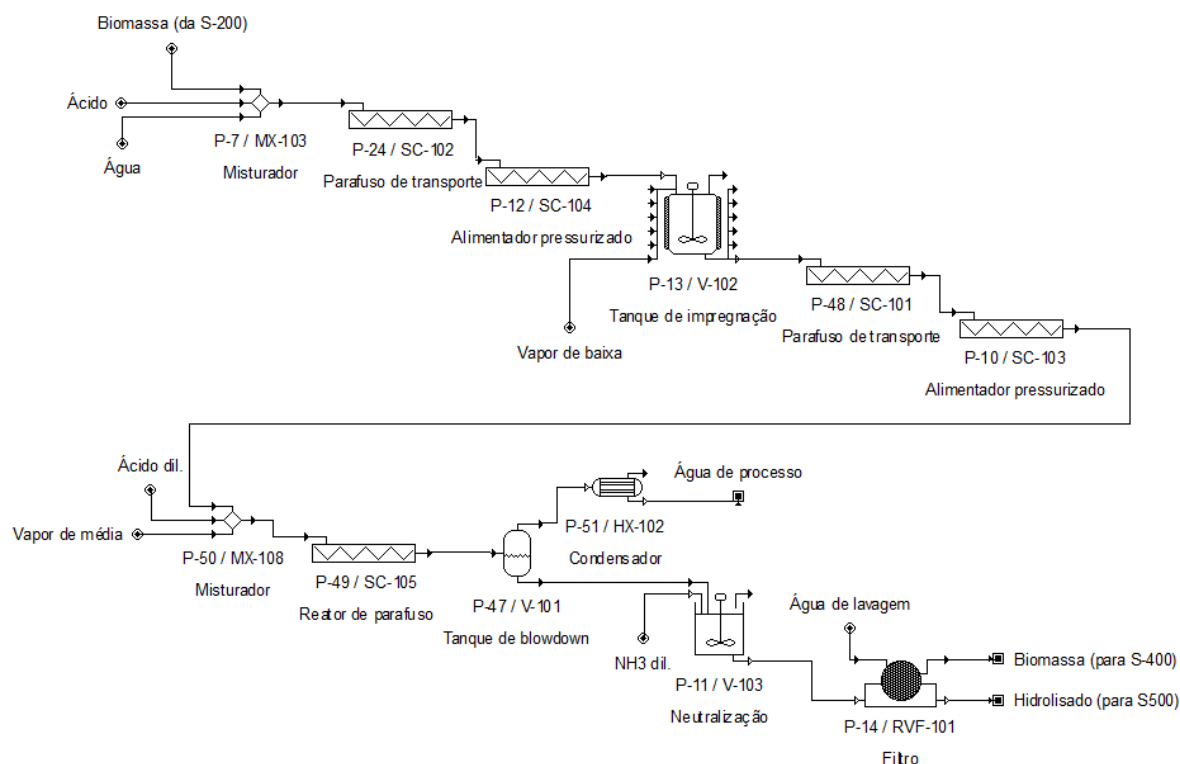


Figura 15. Fluxograma da seção de hidrólise ácida (S-300)

4.3.1 Adaptação das condições de bancada para simulação industrial

No estudo de Monteiro et al. (2019), a hidrólise com ácido diluído foi avaliada a uma temperatura fixa de 121 °C, porém com concentrações de ácido sulfúrico e tempos de residência variáveis. As condições testadas resultaram em fatores de severidade combinados (FSC) entre 0,99 e 1,70, com os quais se observou uma correlação entre a severidade da hidrólise, a recuperação de sólidos insolúveis e a concentração de manose liberada. Nesta faixa, um aumento da severidade da hidrólise resulta em uma redução aproximadamente linear ($R^2 = 0,8116$) da recuperação de sólidos e em um aumento quase linear ($R^2 = 0,9416$) da recuperação de manose no hidrolisado (Figura 16).

Contudo, tratamentos com severidade muito alta podem resultar na diminuição da recuperação de manose, devido à degradação do açúcar. Outros monossacarídeos, como a xilose, arabinose e galactose, também podem ser degradados, gerando compostos indesejados como furfural e hidroximetilfurfural. No

estudo de Monteiro et al. (2019), apenas a condição mais severa (FSC = 1,70) resultou em um nível detectável, porém baixo (56 mg/L), de hidroximetilfurfural.

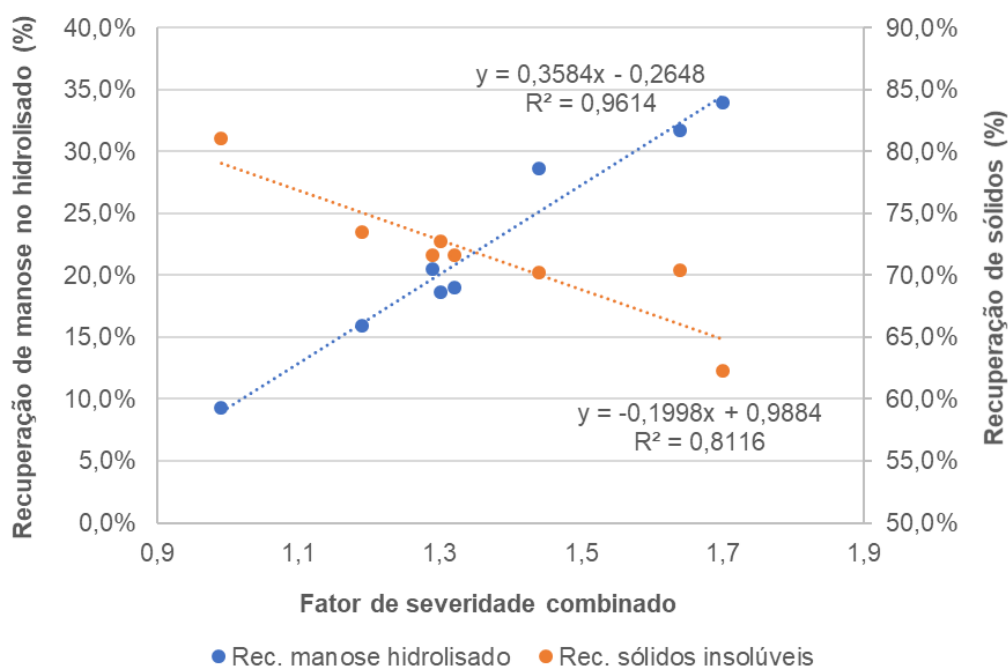


Figura 16. Correlação entre severidade da hidrólise ácida, recuperação de manose no hidrolisado e recuperação de sólidos insolúveis

A melhor condição de hidrólise ácida encontrada por Monteiro et al. (2019) consistiu no emprego de ácido sulfúrico com teor de 3,0% p/p por 60 min a 121 °C, correspondente a uma severidade de 1,44. O ensaio resultou na recuperação de 28,7% da manose no hidrolisado e de 70,2% dos sólidos insolúveis. Essa foi a condição de menor severidade capaz de proporcionar rendimento em manose superior a 90% na etapa subsequente de hidrólise enzimática da biomassa tratada.

Para determinar a condição de operação do reator de hidrólise ácida industrial, utilizou-se como base o fator de severidade combinado de 1,44. Buscou-se reduzir a carga de ácido e o tempo de residência para valores típicos de reatores tubulares industriais, porém elevando-se a temperatura de forma a manter a severidade da hidrólise. Para isso, foram analisados tempos de residência de 5, 7, 9 e 10 min e teor de ácido entre 0,4% e 2%. O pH correspondente a cada teor de ácido foi calculado a partir de uma correlação linear (Figura 17) dos dados de Monteiro et al. (2019) para os teores de ácido de 1,5%, 3,0% e 4,5%. Em seguida, foram calculadas as temperaturas que resultariam em um FSC de 1,44 para cada ponto de concentração de ácido e tempo de residência propostos. O resultado dessa análise é apresentado

no gráfico de temperatura vs. concentração de ácido (Figura 18) para os 4 tempos de residência analisados.

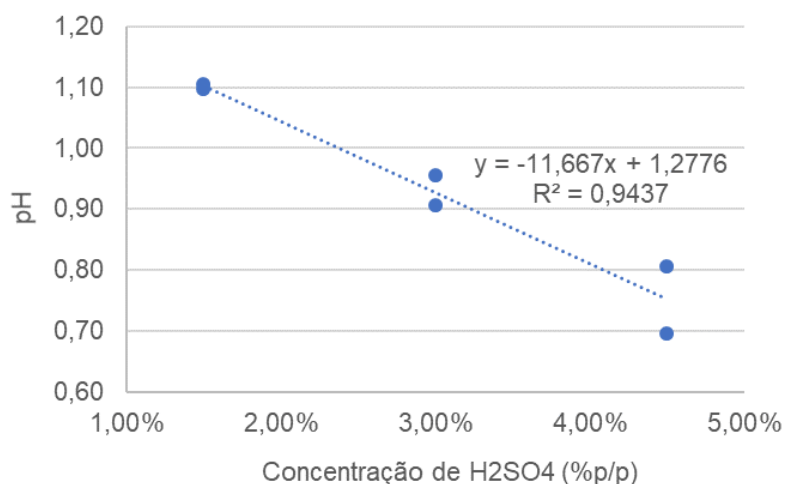


Figura 17. Correlação entre pH e concentração de ácido

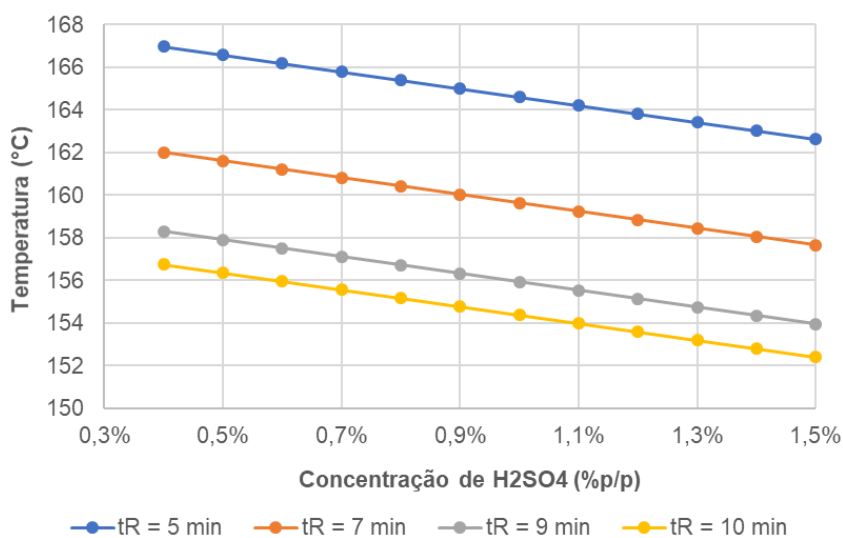


Figura 18. Valores de temperatura, tempo de residência e concentração de ácido para um fator de severidade combinado de 1,44

Para selecionar a condição operacional da simulação, buscou-se reproduzir a temperatura e pressão do processo industrial proposto por Humbird et al. (2011), porém com uma carga de ácido menor e tempo de residência maior. Dessa forma, a carga de ácido foi definida como 0,5% p/p, equivalente a 11,7 mg ácido/ (g biomassa), para uma carga de sólidos de 30%) e a temperatura como 158 °C. Através do gráfico, observa-se que o tempo de residência deve ser 9 minutos para que o fator de severidade 1,44 seja atendido. As condições determinadas para a simulação, assim como as referências utilizadas como base, estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Condições operacionais do reator de hidrólise ácida

Condições do pré-tratamento	Bancada	Industrial	Simulação
Referência	Monteiro et al. (2019)	Humbird et al. (2011)	Este trabalho
Temperatura (°C)	121	158	158
Pressão (atm)	2	5,5	5,57
Concentração de ácido (%p/p)	3,0%	0,81% ^a	0,50%
Carga de ácido (g/ kg biomassa)	120	18	12
Tempo (min)	60	5	9
Severidade	1,44	1,22 ^b	1,44
Carga de sólidos	20%	30%	30%

^a Valor calculado a partir das vazões mássicas das correntes de processo informadas.

^b Valor calculado utilizando pH de 1,17, estimado a partir da concentração de ácido utilizada e da correlação linear desenvolvida (Figura 17).

As reações de hidrólise e as respectivas conversões utilizadas na simulação são mostradas na Tabela 13. Todos os valores baseiam-se nos resultados obtidos por Monteiro et al. (2019) no ensaio de hidrólise com fator de severidade 1,44.

Tabela 13. Reações da hidrólise ácida e conversões utilizadas.

Reação	Reagente	Conversão
(Manana)n + n H ₂ O → n Manose	Manana	28,66%
(Glucana)n + n H ₂ O → n Glicose	Glucana	4,59%
(Xilana)n + n H ₂ O → n Xilose	Xilana	59,24%
(Galactana)n + n H ₂ O → n Galactose	Galactana	84,64%
(Arabinana)n + n H ₂ O → n Arabinose	Arabinana	83,81%
(Lignina)n → n Lignina solúvel	Lignina	2,75%

4.3.2 Dimensionamento

O reator de parafuso é operado parcialmente cheio, com fração volumétrica de preenchimento (f_F) de 30%. De acordo com Sievers et al. (2016), a fração máxima recomendada pelo fabricante para o reator piloto empregado no estudo é de 60%, porém os valores de f_F utilizados situam-se principalmente na faixa de 10% a 30%

(SIEVERS; STICKEL, 2018). Segundo uma cotação realizada pelo Harris Group para o NREL, a Andritz (empresa com vasta experiência em fornecimento de equipamentos para a indústria de papel e celulose) utiliza historicamente um nível de preenchimento de 40% a 50% em digestores horizontais de cavacos de madeira. A experiência da Andritz indica que nessas condições os cavacos fluem melhor e há uma distribuição mais uniforme de ácido e vapor.

Segundo Sievers et al. (2016), o fator de preenchimento é definido pela Equação (4.1):

$$f_F = \frac{\bar{Q}}{v} = \frac{\bar{Q}}{q * N} \quad (4.1)$$

Em que \bar{Q} é vazão volumétrica média de material processado e v é a vazão volumétrica do parafuso, que corresponde ao produto da capacidade específica do parafuso (q), em L/rev, pela sua velocidade (N), em rev/min.

A capacidade específica do parafuso também é apresentada na literatura como a vazão volumétrica a 1 rpm, que é tabelada para diferentes diâmetros de rosca e de acordo com classes de materiais e níveis de preenchimento (PERRY; GREEN, 1997; WALAS, 1990). Também são tabeladas as capacidades máximas do parafuso nas mesmas condições, que foram utilizadas para o dimensionamento dos parafusos.

Dessa forma, sabendo-se as características do material (tais como densidade, tamanho de partícula, abrasividade e nível de fluidez) e a fração de preenchimento recomendada para tal, é possível dimensionar o parafuso e calcular sua velocidade através da razão entre a vazão volumétrica de seleção e a capacidade específica do parafuso. A vazão volumétrica de seleção corresponde à vazão de material a ser processado multiplicada por fatores de capacidade, FC, relativos a características da rosca, como tamanho do passo e tipo de rosca. Assim, a velocidade do parafuso é determinada através da Equação (4.2), em que q é capacidade específica do parafuso em L/rev considerando rotação de 1 rpm (rev/min).

$$N = \frac{\bar{Q} * FC}{q} \quad (4.2)$$

SIEVERS et al. (2016) consideraram a densidade do material variável ao longo do curso da reação de hidrólise. Por isso, os autores utilizaram a vazão volumétrica média, \bar{Q} , dada pela média aritmética da densidade da matéria-prima e da lama hidrolisada. Neste trabalho, como a matéria-prima sofre a impregnação no tanque vertical antes do reator de parafuso, a densidade da lama de alimentação e saída do

reator são próximas e a diferença foi negligenciada. A Tabela 14 apresenta dados das correntes de alimentação do tanque vertical de impregnação e do reator de hidrólise ácida, bem como as densidades e vazões volumétricas calculadas e utilizadas como premissas para o dimensionamento.

Tabela 14. Dados e premissas do sistema de hidrólise ácida

Vazões mássicas de alimentação		
	Tanque vertical	Reator
Biomassa / Lama (kg/h)	2400	4404
Biomassa seca (kg/h)	1759	1759
Ácido diluído 10% (kg/h)	131,90	73,27
H ₂ SO ₄ 98% (kg/h)	13,46	7,48
Vapor (kg/h)	1871	1385
Total (kg/h)	4404	5862
Teor de sólidos	40%	30%
Densidades e vazões volumétricas		
Densidade da biomassa seca (kg/m ³)	1488,5 ^a	1488,5 ^a
Densidade da solução ácida 0,5% (kg/m ³)	961,4 ^b	961,4 ^b
Densidade da alimentação (kg/m ³)	1171,9	1119,5
Vazão volumétrica (m ³ /h)	3,76	5,24

^a Baseado nos dados de BARBOSA et al. (2019)

^b Calculado a partir de dados de densidade de soluções de H₂SO₄ 1% a 5% p/p a 100 °C (PERRY; GREEN, 1997).

No tanque de pré-impregnação é utilizado vapor de baixa pressão (saturado a 125 °C e 2,29 atm) enquanto no reator é injetado vapor de alta (superaquecido a 268 °C e 13 atm). A vazão de vapor injetado é estabelecida de forma a aquecer a mistura até o ponto de bolha e diluir o ácido até o teor desejado de 0,5% (p/p). O reator foi dimensionado e cotado como um trocador de calor de parafuso, que aquece a mistura indiretamente através de vapor que circula pela camisa e pelo parafuso do reator (PERRY; GREEN, 1997; WOODS, 2007), considerando que para atingir manter a temperatura desejada de operação do reator-parafuso (158 °C), uma carga térmica de 546 kW é requerida para aquecimento. Com um coeficiente global de troca térmica de 0,06 kW/(m² °C), relatado para esse tipo de trocador de calor (PERRY; GREEN, 1997), a área de troca térmica necessária corresponde a 66,4 m².

O tanque vertical de impregnação foi dimensionado considerando tempo de residência de 10 min, utilização de 85% da sua capacidade e razão L/D igual a 2, segundo design da Andritz (HARRIS GROUP INC., 2001b). Para o reator, considerou-se a vazão volumétrica de 5,24 m³/h, 30% de preenchimento e uma rosca com passo igual à metade do diâmetro (FC = 2). Classificou-se a biomassa como um material fino (< 3,18 mm), moderadamente abrasivo e com baixa fluidez (classe B37, segundo PERRY; GREEN, 1997).

Nessas condições, a capacidade de seleção é de 370 ft³/h (10,48 m³/h) e o diâmetro recomendado na literatura para o parafuso é 12 in (PERRY; GREEN, 1997; WALAS, 1990). Para esse diâmetro, o parafuso apresenta capacidade específica a 1 rpm de 13,3 ft³/h (0,377 m³/h, equivalente a 6,28 L/rev), logo a velocidade de operação do parafuso deve ser de 28 rpm para atingir a vazão volumétrica desejada.

Considerando uma folga de 5-1/16 in (12,86 cm) entre a rosca e o tubo, determina-se que o diâmetro interno do reator é de 56,2 cm. E utilizando uma razão L/D de 6:1 (SIEVERS; STICKEL, 2018), o comprimento do reator é de 3,37 m. As principais características do tanque vertical de impregnação e do reator de parafuso são resumidas na Tabela 15.

O sistema de hidrólise ácida inclui ainda dois alimentadores de parafuso e dois transportadores pressurizados para possibilitar a alimentação da biomassa aquecida e sob pressão ao tanque de impregnação e ao reator, segundo design reportado pelo NREL (HARRIS GROUP INC., 2001b; HUMBIRD et al., 2011). Os alimentadores e transportadores pressurizados foram dimensionados com roscas de 9 in de diâmetro (diâmetro interno do tubo de 42,2 cm) e com razões L/D de 6 e 4, respectivamente. O sistema é construído em aço-carbono e revestido com liga de níquel em todas as partes que têm contato com ácido (reator, tanque de impregnação, transportadores pressurizados e alimentadores de parafuso).

Após o reator, a lama hidrolisada contém 23% de sólidos e é resfriada em um tanque de *blowdown*, que consiste em um vaso de flash atmosférico de 6 m³ com tempo de residência de 15 min. Nesse vaso, 526 kg/h de água são evaporados e a lama resultante é enviada a um tanque de condicionamento de 3 m³ e tempo de residência de 30 minutos para neutralização com amônia. A quantidade de amônia adicionada é a quantidade estequiométrica para neutralização de todo o ácido sulfúrico presente na corrente de hidrolisado, sendo igual a 7,12 kg/h, o equivalente a

5,27 mg/g biomassa. Segundo Walas (1990), a potência necessária para impelidores de mistura de lamas pode ser estimada como 10 HP/1000 gal, equivalente a 1,97 kW/m³. O tanque de neutralização opera com volume útil de 2,575 m³, portanto a potência do agitador é de 5,07 kW.

Tabela 15. Características dimensionais do tanque de impregnação e reator de parafuso

Tanque de impregnação	
Tempo de residência (min)	10
Capacidade utilizada (%)	85%
L/D	2,0
Volume útil (L)	626,28
Volume (m ³)	0,74
Altura (m)	1,55
Diâmetro (m)	0,78
Reator de parafuso	
Tempo de residência (min)	9
Capacidade utilizada (%)	30%
Diâmetro do parafuso (cm)	30,48
Diâmetro interno do reator (cm)	56,20
L/D	6
Comprimento do reator (m)	3,37

Em seguida, as frações sólida e líquida são separadas em filtro de esteira a vácuo, com capacidade de 20 kg/(h m²) de sólidos insolúveis (HUMBIRD et al., 2011; WOODS, 2007). A corrente de alimentação possui vazão mássica total de 6055 kg/h e conteúdo de sólidos de 22,3%, logo a área de filtração necessária é 68 m². O filtro opera com razão de lavagem de 2,0 L de água / L de filtrado na torta, o que resulta em uma recuperação de sólidos insolúveis de 98,2% e gera uma torta com concentração de sólidos insolúveis de 30,7%, de acordo com dados de Sievers; Tao; Schell (2014). A fração sólida é enviada à seção de Hidrólise Enzimática (S-300) e o hidrolisado à seção de Purificação e Concentração (S-500).

4.4 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

O processo de hidrólise enzimática é realizado em 5 reatores batelada de 90 m³ em paralelo, a 50 °C, 1 atm, durante 72 h. Os sólidos provenientes da hidrólise ácida são misturados a um coquetel enzimático com atividade de β -mananase e β -manosidase e o teor de sólidos é ajustado para 20% com adição de água.

A carga de enzima é determinada com base na quantidade de sólidos da alimentação do reator e na atividade da enzima. Embora o estudo de Monteiro et. al (2019) tenha utilizado uma carga enzimática de 400 UI β -mananase / g biomassa, resultados do grupo revelam que a carga enzimática pode ser reduzida para 250 UI/g sem perda de rendimento (MIGUEZ, 2020). Dessa forma, neste trabalho a quantidade de enzima utilizada é calculada para um preparado enzimático com atividade de β -mananase de 10.000 UI/g e para uma carga de enzima de 250 UI β -mananase / g biomassa. Nestas condições, os rendimentos em manose e glicose são respectivamente de 93% e 51%. As condições operacionais da hidrólise enzimática são resumidas na Tabela 16 e as reações de hidrólise e suas respectivas conversões são mostradas na Tabela 17.

Tabela 16. Condições operacionais da hidrólise enzimática

Temperatura (°C)	50
Pressão (atm)	1
Carga de sólidos	20%
Atividade de β -mananase (UI/ g enzima)	10.000
Carga enzimática (UI/ g biomassa)	250
Carga enzimática (g enzima/ kg biomassa)	25
Tempo (h)	72

Tabela 17. Reações da hidrólise enzimática e conversões utilizadas

Reação	Reagente	Conversão
$(\text{Manana})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Manose}$	Manana	93%
$(\text{Glucana})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glicose}$	Glucana	51%

Após a conclusão da hidrólise, o material hidrolisado nos reatores batelada é enviado a um tanque de estocagem de 100 m³, que garante a operação contínua das operações subsequentes. A lama hidrolisada contendo açúcares solúveis e sólidos

residuais insolúveis (principalmente lignina) é enviada continuamente para uma etapa de separação sólido-líquido. Segundo o NREL, um filtro a vácuo de esteira seria uma opção econômica e capaz de fornecer uma recuperação de açúcar alta, de até 99% a uma razão de lavagem de 2,5 litros de água por litro de filtrado restante na torta do filtro (HUMBIRD et al., 2011). A Tabela 18 apresenta as principais condições operacionais definidas para a filtração do hidrolisado.

Tabela 18. Especificações do filtro a vácuo de esteira para separação do hidrolisado

Capacidade (kg sólidos/h m ²)	20
Razão de lavagem (L/ L filtrado na torta)	2,5
Recuperação de açúcares	98,2%
Concentração de sólidos na torta	36%
Área de filtração	29

Após a filtração e lavagem da torta, a fração sólida é destinada à caldeira para combustão (S-600) e a fração líquida é enviada para a seção de Purificação e Concentração (S-500). A Figura 19 apresenta um fluxograma da etapa de hidrólise enzimática.

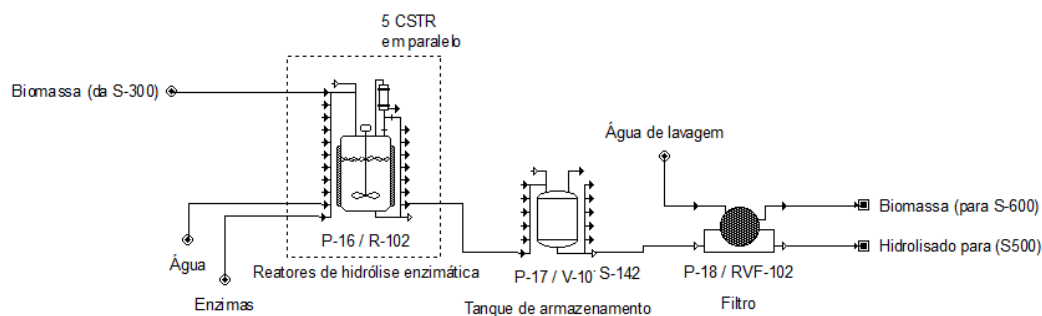


Figura 19. Fluxograma da seção de hidrólise enzimática (S-400)

4.5 PURIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO

O objetivo desta seção é a obtenção de manose sólida com pureza de grau alimentício. As etapas de purificação de hidrolisados são processos complexos e com diversas etapas, conforme discutido na seção 2.9. Neste trabalho, buscou-se simular de forma simplificada as principais etapas de purificação e concentração para se obter os balanços de massa dos equipamentos, o consumo de utilidades e uma estimativa do custo do processo. Não foram consideradas as etapas de descoloração e

dessalinização. Dessa forma, deu-se foco à separação dos açúcares contidos no hidrolisado. As premissas utilizadas e simplificações realizadas basearam-se no estado da arte de purificação de manose, tendo como principal referência o processo descrito na patente de Oroskar et al. (2015) para recuperação de manose a partir da torta de extração de óleo de palma, realizado em escala comercial pela empresa Orochem Technologies.

Inicialmente, as correntes de hidrolisados resultantes da hidrólise ácida (LIQHA) e enzimática (LIQHE) são misturadas, resultando em uma corrente (MIX-HIDR) de 12,55 t/h que contém 8,8% de manose em base mássica e uma concentração de açúcares totais de 10,2° Brix. A pureza de manose em base seca (em relação aos sólidos dissolvidos totais) nesta corrente corresponde a 84,8%. A Tabela 19 apresenta a composição dos hidrolisados separadamente e da corrente resultante da mistura. Essa corrente é purificada em um sistema de troca iônica para separar a manose dos demais açúcares e impurezas. Em seguida, é concentrada em um sistema de evaporadores. O xarope concentrado possui 82% de manose em base mássica e é cristalizado com etanol para obtenção de cristais de manose com alto grau de pureza.

Tabela 19. Vazões e composições mássicas dos hidrolisados

Componentes	LIQHA		LIQHE		MIX-HIDR	
	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica
H2O	4702,75	0,913	6536,1	0,881	11238,9	0,894
Manose	326,02	0,063	784,2	0,106	1110,2	0,088
Glicose	7,88	0,002	85,3	0,011	93,2	0,007
Galactose	29,83	0,006	1,6	0,000	31,4	0,002
Xilose	31,20	0,006	1,6	0,000	32,8	0,003
Arabinose	10,85	0,002	0,6	0,000	11,4	0,001
Extrativos	18,95	0,004	1,0	0,000	19,9	0,002
Lignina solúvel	10,51	0,002	0,5	0,000	11,1	0,001
Etanol	0,02	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
NH3	0,00	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
NH4SO4	13,76	0,003	11,6	0,002	25,3	0,002

A corrente de hidrolisado é purificada em um sistema de colunas de troca iônica em leito móvel simulado (SMB), que compreende um sistema contínuo de separação industrial por cromatografia. O processo SMB consiste em um conjunto de colunas em série carregadas com resina adsorvente que são interconectadas em um circuito

fechado. O sistema possui duas entradas e duas saídas, que se alternam periodicamente, definindo 4 zonas conforme mostrado na Figura 20. A primeira corrente de entrada é a carga da mistura a ser separada e a segunda é a carga de solvente (eluente ou dessorvente), utilizado para deslocar as espécies químicas a serem separadas. As correntes de saída são: (1) extrato, que contém as espécies mais fortemente adsorvidas; e (2) refinado, que é rico nas espécies de menor afinidade com a matriz sólida. A circulação do solvente promove a formação de um perfil de composição em que os componentes de maior interação escoam com menor velocidade. Em intervalos regulares (chamado de período de comutação), as portas de entrada e saída são deslocadas simultaneamente avançando uma coluna à frente no sentido do escoamento. Este modo de operação fornece uma maneira engenhosa de simular o movimento contracorrente do adsorvente, o que aumenta a força motriz para a transferência de massa e permite que a operação seja feita de forma contínua, e não em batelada como na cromatografia convencional (AZEVEDO; RODRIGUES, 2006).

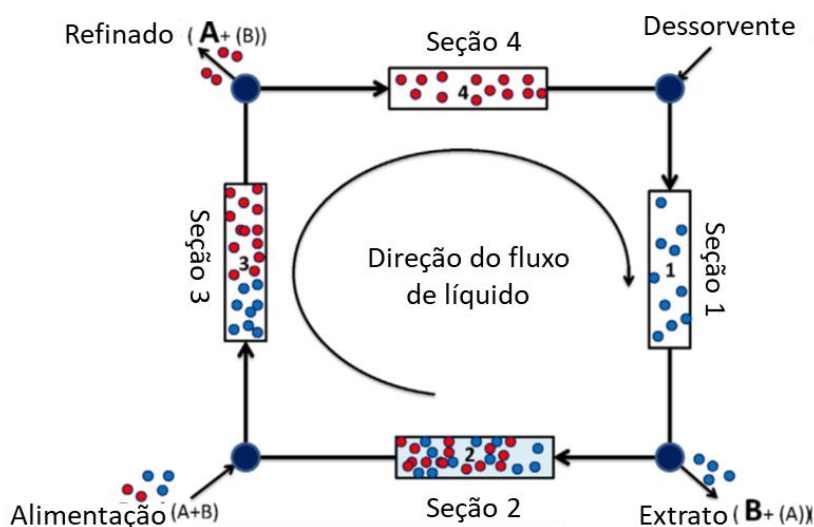


Figura 20. Representação esquemática de um sistema de cromatografia em leito móvel simulado (VIGNESH et al., 2016)

Para a separação da manose de outros açúcares via cromatografia SMB, utiliza-se resina catiônica fortemente ácida de Ca^{+2} e água deionizada como eluente. A manose é adsorvida mais fortemente pela resina, sendo obtida através da corrente de extrato, enquanto os demais açúcares saem pelo refinado. No processo descrito por Oroskar et al. (2015), são utilizadas 8 colunas em série dispostas em configuração 2-3-2-1 conforme sequenciamento ilustrado na Figura 20: 2 leitos na Seção 1 (zona

de dessorção); 3 na Seção 2 (zona de retificação); 2 na Seção 3 (zona de adsorção); e 1 na Seção 4 (zona de esgotamento), sendo este último destinado a reter componentes de menor afinidade com a resina, de modo a fornecer uma corrente de reciclo a ser misturada ao eluente com mínimo possível de açúcares e sais.

Esta operação foi representada em Aspen Plus de forma simplificada como um *component splitter*. As frações de separação foram obtidas da patente de Oroskar et al. (2015), que processa um hidrolisado com 14,5 Brix e de composição semelhante à deste trabalho (8,455% manose, 1,192% glicose, 0,57% arabinose, 0,122% galactose, 0,055% xilose). A fração de separação representa a razão entre as vazões mássicas de um componente na corrente de alimentação e na corrente de produto (extrato). Esses valores são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Frações de separação dos componentes do hidrolisado na corrente purificada de extrato

Componente	Fração de separação
Manose	0,9486
Glicose	0,0635
Xilose	0,2155
Galactose	0,1034
Arabinose	1,0000

A Tabela 21 apresenta as vazões volumétricas do sistema SBM normalizadas em relação à carga, conforme descrito por Oroskar et al. (2015), além das vazões calculadas a partir da carga de hidrolisado deste trabalho. A vazão total de água deionizada (eluente) de circulação pela Zona de Dessorção (Figura 20, Seção 1) corresponde a 7,9 vezes a vazão volumétrica da alimentação da mistura, correspondendo, portanto, a 98,19 m³/h (Tabela 21). Como 50,6% da vazão de eluente por esta zona é recuperado pela corrente de reciclo, o make-up de água deionizada tem vazão de 48,10 m³/h.

Tabela 21. Vazões volumétricas do sistema de cromatografia em leito móvel simulado

Correntes	Razão de vazões volumétricas	Vazão volumétrica (m³/h)
Alimentação da mistura	1	12,43
Alimentação de eluente	3,9	48,10
Eluente total (zona de dessorção)	7,9	98,19
Extrato (rico em manose)	2,9	35,67
Refinado (demais açúcares)	2	24,86
Reciclo (zona de esgotamento)	4	50,09

O extrato obtido (corrente rica em manose) apresenta uma diluição de 2,87 vezes em relação à alimentação, com fração mássica e pureza de manose de 2,9% e 97,4%, respectivamente. A Tabela 22 apresenta as vazões mássicas (F), frações mássicas (x) e frações mássicas em base seca (x*) dos componentes nas correntes de alimentação e de saída do sistema de cromatografia em leite móvel simulado. A corrente rica em manose segue então para uma etapa de concentração.

Tabela 22. Correntes de carga e saídas do sistema de cromatografia em leite móvel simulado

	CARGA			EXTRATO			REFINADO		
	F (kg/h)	x (frac mass)	x*(frac mass) ^c	F (kg/h)	x (frac mass)	x*(frac mass) ^c	F (kg/h)	x (frac mass)	x*(frac mass)
H2O	11238,86	0,894	-	35009,34	0,970	-	24328,52	0,990	-
Manose	1110,20	0,088	0,848	1053,14	0,029	0,974	57,06	0,002	0,249
Glicose	93,16	0,007	0,071	5,92	0,000	0,005	87,24	0,004	0,381
Galactose	31,38	0,002	0,024	3,24	0,000	0,003	28,14	0,001	0,123
Xilose	32,82	0,003	0,025	7,07	0,000	0,007	25,75	0,001	0,112
Arabinose	11,42	0,001	0,009	11,42	0,000	0,011	0,00	0,000	0,000
Extrativos	19,94	0,002	0,015	0,00	0,000	0,000	19,94	0,001	0,087
Lignina solúvel	11,05	0,001	0,008	0,00	0,000	0,000	11,05	0,000	0,048
Etanol	0,02	0,000		0,00	0,000		0,02	0,000	
NH3	0,0001	0,000		0,0000	0,000		0,0001	0,000	
NH4SO4	25,32	0,002		0,00	0,000		25,32	0,001	

A etapa de concentração utiliza evaporadores do tipo Roberts de quatro efeitos. Esse tipo de evaporador é amplamente utilizado para concentração de caldo de cana na indústria sucroalcooleira e consiste em um vaso cilíndrico vertical com uma calandra que contém diversos tubos verticais curtos e através da qual ocorre a troca térmica. O vapor passa pela parte externa dos tubos, enquanto o líquido é alimentado no fundo da calandra, circula em ascensão no interior dos tubos e retorna ao fundo do evaporador pela parte central. A evaporação em um único vaso é denominada evaporação de simples efeito, porém quando dois ou mais vasos são dispostos em sequência, de modo que o vapor gerado em um vaso seja utilizando para aquecer o seguinte, tem-se a evaporação de múltiplo efeito (HUGOT, 1986). A Figura 21 exemplifica um esquema de evaporador de triplo efeito.

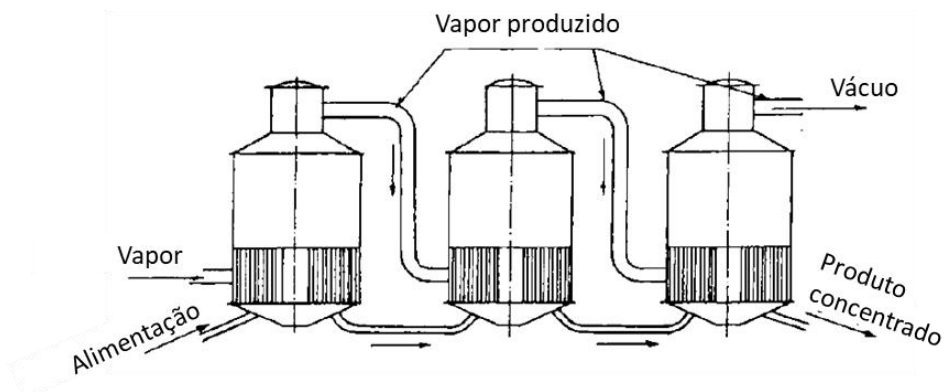


Figura 21. Evaporador de múltiplo efeito (HUGOT, 1986)

O processo de concentração dos açúcares do hidrolisado foi simulado com quatro tanques flash dispostos em série e com integração energética. O primeiro efeito utiliza 11133,2 kg/h de vapor saturado a 125 °C. O vapor que sai do sistema de evaporação é composto apenas por água e é reutilizado no processo após ser condensado. A Tabela 23 apresenta os resultados obtidos na simulação dos evaporadores. Foram utilizados como premissa os valores de coeficientes globais de troca térmica dos efeitos, U , encontrados em literatura específica (HUGOT, 1986). Após o último efeito, a corrente concentrada possui vazão mássica de 1215,1 kg/h, 88,9 °Brix e 86,7% de manose em massa, sendo em seguida enviada à etapa de cristalização.

Tabela 23. Especificações do evaporador de quádruplo efeito

Efeito	1º	2º	3º	4º
U (W/m ² K) ^a	2560	1860	1395	815
T do líquido (°C)	104	92	80	68
T do vapor de aquecimento (°C)	125	104	92	80
ΔT (°C)	20,9	12,0	11,8	11,7
Pressão (atm)	1,15	0,742	0,462	0,156
Carga térmica (kW)	6.766,5	5.074,0	5.487,4	5.766,3
Área de troca térmica (m ²)	126,5	227,6	332,2	604,2
Vazão de alimentação (kg/h)	36.090,1	27.960,4	19.292,8	10.308,1
Vazão de líquido concentrado (kg/h)	27.960,4	19.292,8	10.308,1	1.215,1
Vazão de condensado (kg/h)	8.129,8	8.667,6	8.984,7	9.093,0
Coefficiente de evaporação (kg/h m ²)	64,28	38,08	27,05	15,05
Brix de saída (g açúcares/100 g)	3,9	5,6	10,5	88,9
Fração mássica de manose	0,038	0,055	0,102	0,867

^a (HUGOT, 1986)

A cristalização de manose baseia-se na baixa solubilidade deste açúcar em etanol. A Figura 22 apresenta dados de solubilidade de manose e glicose em soluções etanol-água com diferentes frações mássicas de etanol e a diferentes temperaturas. Embora a glicose seja menos solúvel que a manose, nota-se que o aumento da fração mássica de etanol tem grande impacto sobre a solubilidade da manose, que se aproxima consideravelmente da solubilidade da glicose em soluções de etanol 80%. Por outro lado, a redução de temperatura possui significativa influência sobre a solubilidade da glicose (redução de 60% de 25 °C para 15 °C em etanol 80%), porém apresenta pouco impacto sobre a solubilidade da manose (redução de 5,6% de 30 °C para 20 °C em etanol 80%).

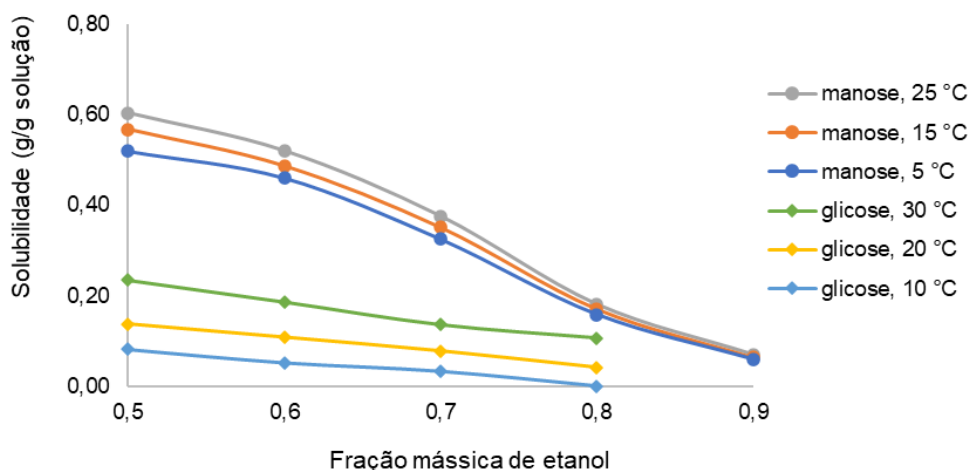


Figura 22. Solubilidade de manose e glicose em soluções etanol-água. Elaboração própria a partir de dados de Alves; Almeida; Giulietti (2007) e Gong et al. (2012).

As condições definidas para a cristalização basearam-se nos processos de Ennelin et al. (2003) e Oroskar et al. (2015). Etanol 96% é adicionado ao xarope concentrado a 60 °C em proporção de 1 g etanol / g xarope. Após a mistura ao xarope, a fração mássica de etanol na solução corresponde a 86%. A mistura é resfriada até 25 °C sob agitação e em seguida é mantida em repouso a 25 °C por 30 min. O tempo de residência total do cristizador foi admitido como 2 h. A temperatura de cristalização empregada por Oroskar et al. (2015) é de 10 °C, contudo, como há pouca diferença na solubilidade da manose com a redução de temperatura, adotou-se a temperatura de 25 °C.

O processo foi simulado no bloco de cristizador do software utilizando-se os dados de solubilidade da manose em etanol 80%, segundo Gong et al. (2012). No equipamento, 65,9% da manose presente na corrente de alimentação é cristalizada.

Foi admitida uma recuperação de 95% dos sólidos na etapa de filtração (OROSKAR et al., 2015), de modo que a recuperação total de manose cristalizada no processo é de 62,6%. A pureza dos cristais depende da eficiência da etapa de secagem, que foi admitida como 99,9%. Desse modo, a corrente final de produto contém 0,26% de solvente residual e uma pureza de 99,74% de manose. A Tabela 24 apresenta as vazões mássicas de alimentação e produto do cristalizador e os principais resultados do processo.

Tabela 24. Vazões de alimentação e de produto da cristalização

Vazões de alimentação	
Xarope concentrado (kg/h)	1215,09
Manose (kg/h)	1053,14
Água (kg/h)	134,30
Etanol 96% (kg/h)	1215,09
Teor de etanol na mistura (%)	86,4
Alimentação total (kg/h)	2430,18
Produto e resultados	
Manose cristalizada (kg/h)	694,19
Sólidos recuperados após filtração e secagem (kg/h)	661,22
Manose recuperada (kg/h)	659,48
Recuperação de manose no cristalizador (%)	65,9
Recuperação de manose total (%)	62,6
Pureza da manose (%)	99,7

O solvente (etanol) é recuperado através de destilação da corrente líquida resultante da filtração, que possui vazão mássica de etanol de 1.165,27 kg/h e vazão mássica total de 1734,11 kg/h. A destilação foi simulada em uma coluna RadFrac de 20 pratos para se obter uma recuperação de 99,9% do etanol presente na corrente alimentação no produto de topo, com fração mássica de etanol de 96%. O diâmetro da coluna é 0,667 m e a altura 13 m. A razão de refluxo é 2,97 e as cargas térmicas e áreas de troca térmica do condensador e refeedor são, respectivamente, 1000 kW e 40 m², 1004 kW e 26 m².

4.6 CO-GERAÇÃO

O sólido residual da hidrólise enzimática, rico em lignina, sofre combustão em uma caldeira para conversão da energia da biomassa em vapor de alta pressão. Para

suprir a necessidade de vapor e energia da biorrefinaria, além de gerar energia limpa excedente, uma corrente adicional de biomassa *in natura* de 3000 kg/h em base seca também é alimentada ao forno. O vapor é transformado em trabalho de eixo em uma turbina a vapor, que aciona um gerador que produz energia elétrica. Depois que o vapor passa pela turbina, ele é condensado e reciclado de volta para a caldeira, onde é novamente aquecido em vapor. O uso deste ciclo de potência, denominado Ciclo Rankine, é a tecnologia mais amplamente difundida e comumente usada para produzir energia elétrica a partir de um combustível, incluindo biomassa (INTERNATIONAL FINANCE CORPORATION, 2017). A Figura 23 apresenta um esquema de ciclo Rankine simples sem reaquecimento.

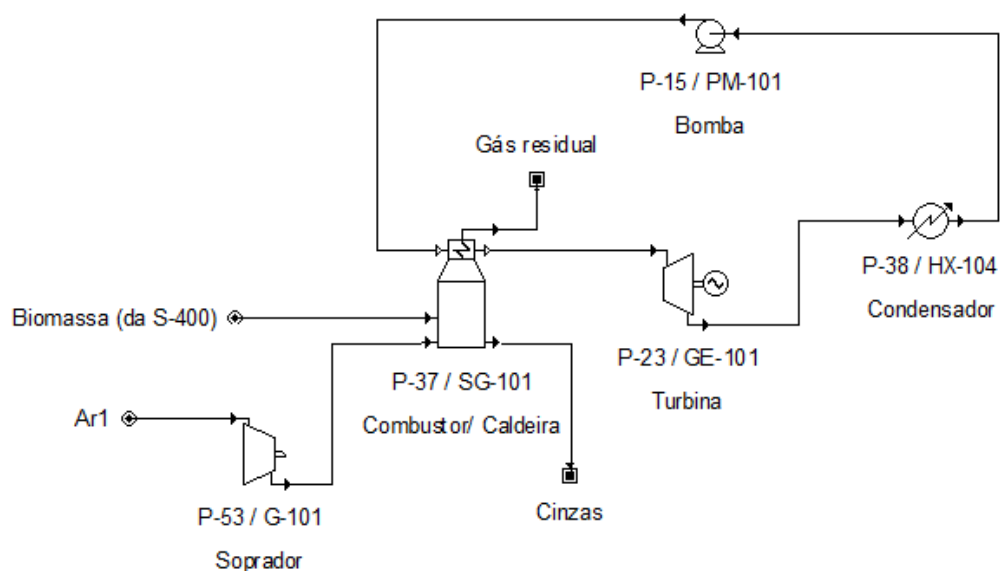


Figura 23. Geração de potência por Ciclo Rankine simples (S-600)

A biomassa *in natura* contém 45% de umidade e a biomassa residual da hidrólise enzimática que é alimentada ao combustor contém 57% de umidade e 68,7% de lignina em base seca. Para estimar seu poder calorífico superior (PCS), utilizou-se uma correlação desenvolvida por Demirbaş (2001), que relaciona o PCS ao percentual de lignina em base seca e livre de extrativos (L) de diversas biomassas, apresentada na Equação (4.3):

$$PCS (MJ/kg) = 0,0889 * L + 16,8218 \quad (4.3)$$

A semente de açaí *in natura* apresenta 21% de lignina e poder calorífico superior de aproximadamente 18-19 MJ/kg (ITAI et al., 2014; LIMA et al., 2019; RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015). A correlação de Demirbaş (2001) fornece uma estimativa adequada de PCS para a semente *in natura* de 18,7 MJ/kg. Aplicando essa correlação à biomassa residual da hidrólise enzimática, com conteúdo de lignina de 68,7%, o PCS estimado é de 22,9 MJ/kg. Dessa forma, o PCS médio da biomassa alimentada ao combustor (incluindo a biomassa *in natura* e a biomassa residual rica em lignina) é de 19,3 MJ/kg (base seca).

As principais premissas e condições do processo são mostradas na Tabela 25 e foram baseadas no trabalho de Brigagão et al. (2019). A turbina é alimentada com vapor superaquecido a 560 °C e 27,34 atm e opera com temperatura e pressão de saída de 45 °C e 0,095 atm. O condensador a vácuo também opera a 0,095 atm e 45 °C. Depois de ser bombeada para 27,8 atm, a água é enviada para a caldeira. O gás de exaustão do forno entra na zona de convecção a 1050 °C e, em seguida, é liberado para a atmosfera a 78 °C.

Tabela 25. Premissas e condições para a combustão e geração de energia elétrica

Vazão mássica de biomassa <i>in natura</i> (base seca) (kg/h)	3000
Vazão mássica de biomassa residual da hidrólise enzimática (base seca) (kg/h)	1311
Excesso de ar na combustão (%)	10%
Eficiência adiabática do soprador (%)	75%
Eficiência adiabática da turbina (%)	90%
T entrada da turbina (°C)	560
P entrada da turbina (atm)	27,34
P saída da turbina (atm)	0,095
T saída do condensador (°C)	45

O sistema produz 3500 kg/h de vapor a 560 °C e 27,34 atm para utilização no ciclo de potência, além de 17,72 t/h de vapor de baixa pressão (2,29 atm, 125 °C) e 3,67 t/h de vapor de média pressão (13 bar, 268 °C) para utilização no processo. A carga térmica da caldeira, Q_{cald} , equivale a 12,53 MW, conforme calculado pela Equação (4.4):

$$Q_{cald} = \sum_{j=0}^3 m_{v,j} * (h_{s,j} - h_{e,j}) \quad (4.4)$$

Em que:

Q_{cald} : caga térmica da caldeira [kW]

j: índice das correntes de água e vapor que entram e saem da caldeira

$m_{v,j}$: vazão de vapor da corrente j gerado na caldeira [kg/s]

$h_{e,j}$: entalpia da água da corrente j na entrada da caldeira [kJ/kg]

$h_{s,j}$: entalpia do vapor da corrente j na saída da caldeira [kJ/kg]

A eficiência da caldeira, η_{cald} , definida na Equação (4.5) como a porcentagem do poder calorífico da alimentação que é convertido em calor na forma de vapor, é de 79,4%.

$$\eta_{cald} = \frac{Q_{cald}}{m_{cald} * PCI} \quad (4.5)$$

Em que:

η_{cald} : eficiência da caldeira

m_{cald} : vazão mássica de biomassa consumida na caldeira [kg/s]

PCI: poder calorífico inferior (PCI) da biomassa [kJ/kg]

O consumo específico de vapor da turbina é de 3,22 kg/h de vapor para cada 1 kW de potência gerada. A turbina produz 1087,15 kW de energia e a bomba e o soprador de ar consomem respectivamente 3,74 kW e 44,71 kW. Dessa forma, a potência gerada pelo ciclo Rankine é de 1038,70 kW. Desta potência, 810 kW são exportados pela biorrefinaria, compondo uma parcela da receita.

5 ANÁLISE ECONÔMICA

Os critérios de avaliação econômica utilizados nesse trabalho foram o investimento total da planta, os custos de produção, o valor presente líquido e o tempo de *payback*. A receita total foi obtida a partir da vazão mássica de cada produto multiplicada pelo seu respectivo preço. Os produtos avaliados são a manose, o extrato polifenólico, o xarope de açúcares e energia elétrica. Uma análise de sensibilidade foi realizada sobre os preços de alguns produtos e insumos visando determinar a influência dessa variação sobre os resultados econômicos.

5.1 INVESTIMENTO TOTAL

O investimento total de uma planta industrial é composto pelo capital fixo, para compra e instalação de equipamentos e instalações da planta, e pelo capital de giro, necessário para a operação da fábrica (TURTON et al., 2018).

O investimento fixo de capital (FCI) consiste no capital necessário para os equipamentos instalados com todos os auxiliares requeridos para a operação completa do processo, como despesas com tubulação, instrumentação, isolamento térmico e sistema elétrico. Além disso, o FCI inclui despesas gerais de construção e despesas não relacionadas à manufatura, como preparação do terreno, engenharia e supervisão, e construção de edifícios auxiliares como escritórios administrativos, armazéns, laboratórios, entre outros (PETERS; TIMMERHAUS, 1994).

O capital de giro é a quantidade de capital necessária para iniciar a operação da planta e financiar os primeiros meses de operação antes das receitas do processo começar. Normalmente, esse dinheiro é usado para cobrir salários, estoques de matéria-prima e quaisquer contingências. O capital de giro é recuperado no final do projeto e representa uma quantidade de dinheiro para iniciar o projeto. Existem diferentes métodos para estimar o capital de giro. Um deles é considerá-lo uma fração (15% -20%) do investimento de capital fixo. Outro é considerar o valor de quatro a seis meses de custos de matérias-primas e de utilidades (TURTON et al., 2018).

O investimento total da biorrefinaria foi estimado através da técnica de custos modulares de equipamento, segundo a metodologia de Turton et al. (2018). Essa abordagem relaciona todos os custos de capital da planta aos custos de aquisição dos

equipamentos através de fatores de multiplicação. A estimativa tem como base os custos dos equipamentos avaliados para algumas condições básicas. Os desvios dessas condições são tratados usando fatores que dependem do tipo de equipamento, da pressão do sistema e dos materiais de construção. Os custos diretos (como material e instalação) e indiretos (como frete e engenharia) também são contabilizados através de fatores específicos para cada tipo de equipamento. Por fim, são considerados custos de contingência e taxas e custos de instalações auxiliares sobre o custo total dos equipamentos (TURTON et al., 2018).

Esse tipo de estimativa é classificado como uma estimativa de Classe 4 pela AACE (*Association for the Advancement of Cost Engineering*). Ela caracteriza-se por um nível de maturidade das entregas de definição do projeto entre 1% e 15% da definição completa. Para processos industriais, isso se traduz no percentual de engenharia e design que estão concluídos. As faixas de precisão típicas para estimativas da desta classe são de $\pm 30\%$ (CHRISTENSEN; DYSERT, 1997, 2005; PETERS; TIMMERHAUS, 1994).

Como este método baseia-se no custo dos equipamentos adquiridos, foi elaborada uma lista detalhada dos principais equipamentos do processo e seus custos FOB (*free on board*) foram obtidos a partir de correlações disponíveis na literatura (PERRY; GREEN, 1997; TURTON et al., 2018; WOODS, 2007) ou cotações de fornecedores.

O custo estimado de um equipamento pode ser obtido para diferentes anos, portanto, ele deve ser atualizado para o ano do projeto através da Equação (5.1), que utiliza o índice de custo CEPCI (*Annual Chemical Engineering Plant Cost Index*), divulgado periodicamente pela revista *Chemical Engineering Magazine*. Neste trabalho, o ano de referência do projeto é 2019, cujo CEPCI (médio do ano) é igual a 607,5 (JENKINS, 2020).

$$C_{pr} = C_o \left(\frac{I_{pr}}{I_o} \right) \quad (5.1)$$

Em que:

C_{pr} é o preço FOB do equipamento na data do projeto

C_o é o preço FOB na data da correlação conhecida

I_{pr} é o índice do ano do projeto

I_o é o índice do ano no qual o custo é conhecido

A partir do custo de aquisição do equipamento é calculado o custo básico do módulo para uma condição base (C°_{BM}), que contabiliza os custos diretos e indiretos. Para estimar o custo de diferentes materiais de construção, é necessário usar o fator de material apropriado sobre o custo de módulo básico, resultando no custo básico do módulo (C_{BM}).

O custo total do módulo (C_{TM}) é calculado a partir da aplicação de um fator de contingência e taxas sobre o custo básico do módulo. Em geral, são admitidos os valores de 15% e 3% do custo do módulo básico para os custos de contingência e taxas, respectivamente. Como esse fator não depende do tipo de equipamento, é aplicado ao somatório do C_{BM} de todos os equipamentos cotados.

O termo custo total do módulo refere-se ao custo de fazer pequenas a moderadas expansões ou alterações em uma instalação já existente. Assim, para considerar a construção de uma nova planta industrial, são incluídos os custos de instalações auxiliares, que correspondem a 50% dos custos do módulo básico para as condições base (C°_{BM}). Adicionar esses custos ao custo total do módulo fornece o custo *grassroots*, que se refere ao investimento fixo total em uma instalação completamente nova (TURTON et al., 2018).

A Tabela 27 apresenta a lista dos principais equipamentos da biorrefinaria, com suas principais características de dimensionamento e os custos FOB, C_{BM} e C°_{BM} . A maioria dos custos foi obtida através do programa CAPCOST, desenvolvido por Turton para permitir ao usuário inserir dados dos equipamentos interativamente e obter estimativas de custo rapidamente sem cálculos manuais. O programa é um arquivo habilitado para macro do Microsoft Excel e uma cópia do modelo está disponível no site da West Virginia University. Os custos de equipamentos que não estão disponíveis no programa foram obtidos a partir de outras literaturas ou cotações e sites de fornecedores e os fatores de instalação foram obtidos da literatura (HUMBIRD et al., 2011; PERRY; GREEN, 1997; TOWLER; SINNOTT, 2012) para cálculo do custo do módulo.

O custo total de módulo da biorrefinaria é de US\$ 49,28 milhões e o investimento fixo de capital (custo total *grassroots*, ou FCI) é de US\$ 64,21 milhões. O capital de giro foi admitido como 15% do investimento fixo de capital, portanto, é igual a US\$ 9,63 milhões. Dessa forma, o investimento total da planta equivale a US\$ 73,84 milhões. A Tabela 26 apresenta os principais resultados da análise de

investimento da planta, bem como o detalhamento dos custos de módulo por seção da biorrefinaria.

Tabela 26. Detalhamento do investimento total da planta por seção

#Seção	Seção	Custo (US\$)	% Total C_{BM}
100	Acondicionamento da biomassa	\$ 1.295.707,20	3,1%
200	Extração de fenóis	\$ 9.950.214,89	23,8%
300	Hidrólise ácida	\$ 3.137.926,55	7,5%
400	Hidrólise enzimática	\$ 5.436.218,32	13,0%
500	Concentração e Purificação	\$ 14.773.316,46	35,4%
600	Co-geração	\$ 4.231.600,00	10,1%
700	Utilidades	\$ 2.933.572,35	7,0%
Total	Custo básico de módulo (C_{BM})	\$ 41.759.000	
	Custo básico de módulo nas condições base (C°_{BM})	\$ 29.850.914	
	Custo total de módulo (C_{TM})	\$ 49.280.000	118% C_{BM}
	Custo total <i>grassroots</i> (FCI)	\$ 64.210.000	$C_{TM} + 50\% C^{\circ}_{BM}$
	Capital de giro (WC)	\$ 9.631.500	15% FCI
	Investimento total	\$ 73.841.500	FCI + WC

A seção de Purificação e Concentração (S-500) constitui o maior percentual de investimento fixo de capital da planta, correspondente a 35,4% do C_{BM} . A seção de Extração de Fenóis (S-200) é a segunda mais representativa nos custos de capital fixo, representando 23,8% do C_{BM} . Nessas duas seções, os equipamentos com maior custo são os evaporadores, que representam, respectivamente, 73,5% e 79,7% dos custos de módulo das seções S-200 e S-500. Os custos de investimento fixo são detalhados por seção da biorrefinaria em relação ao FCI na Figura 24.

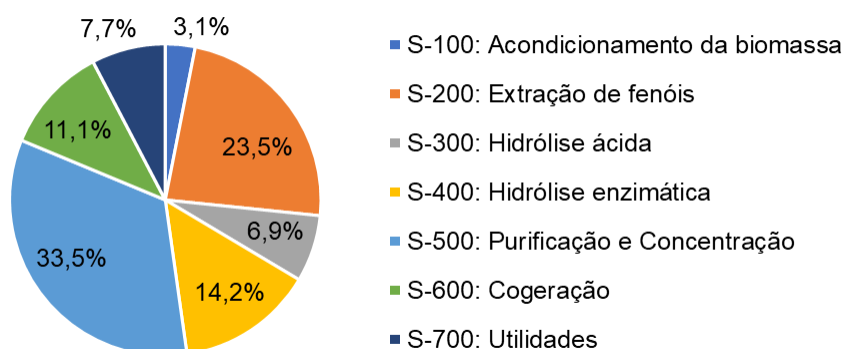


Figura 24. Distribuição do investimento fixo da biorrefinaria por seção

Tabela 27. Lista de equipamentos e custos FOB e de módulo

#Seção	Seção	Função	Equipamentos	Qtd	Dimensões e características do equipamento	Preço FOB	Custo básico do módulo (CBM)	Custo básico do módulo na condição base (CBMo)	Referências
100	Acondicionamento da biomassa	Lavagem	Lavador	1	5,5 kW; 6 x 1,2 x 1,3 m	\$ 8.500,00	\$ 14.450,00	\$ 14.450,00	Fornecedor Henan Lantian Machinery Manufacture Co.,
		Secagem	Secador rotativo	1	Área 158 m ² (L = 16,6 m; D = 3 m), aço inox. (Fm = 1.5)	\$ 905.937,42	\$ 1.132.915	\$ 755.277	Turton et al. (2018)
		Moagem	Moinho de martelos	2	37 kW; 1,79 x 1,34 x 1,45 m	\$ 6.000,00	\$ 10.200,00	\$ 10.200,00	Fornecedor Luoyang Luodate Machinery Equipment Co., Ltd.
			Peneira vibratória	2	1,5 kW; diâmetro da peneira 1,42 m	\$ 3.760,00	\$ 6.392,00	\$ 6.392,00	Fornecedor Xinxiang Dongzhen Machinery Co., Ltd.
		Transporte	Correias transportadoras	1	Capacidade 2000 kg/h (base seca)	\$ 77.500,00	\$ 131.750,00	\$ 131.750,00	Cotação do fornecedor Sharpenn
		Armazenamento	Silo de armazenamento	1	Capacidade 2000 kg/h (base seca)	\$ 77.500,00	\$ 131.750,00	\$ 131.750,00	Cotação do fornecedor Sharpenn
200	Extração de fenóis	Extração	Extrator de correia transportadora horizontal	1	Aço inox 304, Capacidade 2000 kg/h (base seca), S/L 1:2 a 1:6.	\$ 720.000,00	\$ 1.224.000,00	\$ 1.224.000,00	Cotação do fornecedor Sharpenn
		Separação S/L	Dessolventizador	1	Aço inox 304	Incluso no reator			Cotação do fornecedor Sharpenn
		Aquecimento do solvente	Trocador de calor tubo duplo	1	Aço inox/ Aço carbono; Área de troca térmica: 3 m ²	\$ 8.070,00	\$ 20.300,00	\$ 14.700,00	Turton et al. (2018)
		Concentração do extrato e recuperação do solvente	Evaporador de triplo efeito de filme fino descendente	1	Aço inox; Áreas de troca térmica: 97 m ² ; 111 m ² ; 96 m ²	\$ 3.260.095,76	\$ 7.310.214,89	\$ 4.170.122,61	Turton et al. (2018)
			Condensador	1	Aço inox / Aço carbono; Área de troca térmica: 89 m ²	\$ 66.900,00	\$ 171.000,00	\$ 122.000,00	Turton et al. (2018)
			Bombas de reciclo de solvente	3	Aço inox; Potência 0,10 kW, 0,13 kW, 0,11 kW	\$ 51.600,00	\$ 111.200,00	\$ 71.200,00	Turton et al. (2018)
Secagem do extrato	Spray drying	1	Aço inox 304; Taxa de evaporação 499 kg/h; Entrada de ar a 200°C, saída a 80-90°C; Potência 111 kW	\$ 655.000,00	\$ 1.113.500,00	\$ 1.113.500,00	Towler; Sinott (2012) / Cotação do fornecedor Sundex		
300	Hidrólise ácida	Aquecimento de água e ácido	Trocador de calor tubo duplo	1	Revestimento de Ni / Aço carbono; Área de troca térmica: 1 m ²	\$ 9.060,00	\$ 19.900,00	\$ 11.100,00	Turton et al. (2018)
		Pré-impregnação de vapor	Tanque de mistura vertical	1	Potência agitador 1,44 kW, Capacidade 1 m ³ (L/D = 2)	\$ 14.467,50	\$ 46.300,00	\$ 46.300,00	Turton et al. (2018)
		Transporte e pressurização	Bombas de ácido diluído	2	Revestimento de Ni; Potência 0,10 kW	\$ 9.060,00	\$ 19.900,00	\$ 11.100,00	Turton et al. (2018)
			Alimentadores de parafuso	2	Rosca de 9 in, tubo de 42 cm, L/D = 6, revestimento de Ni (Fm = 3,6), Potência 1,28 kW	\$ 72.000,00	\$ 79.200,00	\$ 79.200,00	Turton et al. (2018)
			Transportadores pressurizados	2	Rosca de 9 in, tubo de 42 cm, L/D = 4, revestimento de Ni (Fm = 3,6), Potência 1,28 kW	\$ 59.976,00	\$ 65.952,00	\$ 65.952,00	Turton et al. (2018)
			Motores	4	Potência 1,28 kW	\$ 18.496,44	\$ 25.155,16	\$ 25.155,16	Perry; Green (1997)
		Hidrólise com ácido diluído	Reator de parafuso	1	Capacidade 5,24 m ³ /h, Carga térmica 546 kW, Parafuso de rosca de 12 in, tubo de 56 cm, L/D = 6, revestimento de Ni (Fm = 3,6)	\$ 1.282.687,49	\$ 1.962.511,85	\$ 356.302,08	Woods (2007) - Trocador de calor de parafuso
			Motor	1	Potência 1,51 kW	\$ 5.130,39	\$ 6.977,34	\$ 6.977,34	Perry; Green (1997)
		Resfriamento e Separação L/V	Tanque de blowdown	1	Capacidade 6 m ³ (L/D = 3); revestimento aço inox. 316L	\$ 22.400,00	\$ 69.700,00	\$ 52.400,00	Turton et al. (2018)
			Trocador de calor de duplo tubo	2	Aço carbono, Áreas de troca térmica 4,1 m ² , 5,3 m ²	\$ 13.920,00	\$ 38.700,00	\$ 32.300,00	Turton et al. (2018)
		Neutralização	Tanque de neutralização	1	Potência agitador 5,07 kW, Capacidade 3,03 m ³ (L/D = 2,5)	\$ 33.751,88	\$ 46.648,12	\$ 46.648,12	Turton et al. (2018)
		Separação S/L	Filtro de esteira à vácuo	1	Capacidade 20 kg sólidos/(h m ²), Área 68 m ²	\$ 459.000,00	\$ 757.000,00	\$ 757.000,00	Turton et al. (2018)

Tabela 27. Lista de equipamentos e custos FOB e de módulo (continuação)

400	Hidrólise enzimática	Reatores batelada encamisados e agitados	5	Capacidade 100 m³ (volume útil 90 m³; L/D = 1)	\$ 1.210.929,58	\$ 4.843.718,32	\$ 4.843.727,71	Turton et al. (2018)	
		Tanque de estocagem de hidrolisado	1	Capacidade 100 m³	\$ 65.900,00	\$ 72.500,00	\$ 72.500,00	Turton et al. (2018)	
		Filtração	1	Filtro de esteira à vácuo	Capacidade 20 kg sólidos/(h m²), Área 29 m²	\$ 315.000,00	\$ 520.000,00	\$ 520.000,00	Turton et al. (2018)
500	Purificação e Concentração	Purificação	1	Cromatografia de troca iônica	Sistema de 12 colunas de troca iônica, volume de resina total: 52 m³	\$ 900.000,00	\$ 1.350.000,00	\$ 1.350.000,00	Cotação do fornecedor Meckey Engineering Co.
		Concentração dos hidrolisados	1	Evaporador de 4 efeitos	Aço inox; Áreas de troca térmica: 126 m²; 228 m²; 332 m²; 604 m²	\$ 4.053.137,46	\$ 11.775.160,78	\$ 5.374.592,47	Turton et al. (2018)
			1	Condensador	Aço inox / Aço carbono; Área de troca térmica: 143 m²	\$ 83.100,00	\$ 213.000,00	\$ 151.000,00	Turton et al. (2018)
			1	Bomba do condensado	Aço inox; Potência 2 kW	\$ 9.230,00	\$ 20.100,00	\$ 13.100,00	Turton et al. (2018)
			1	Trocador de calor de cabeça flutuante	Aço inox / Aço carbono; Área de troca térmica: 12,7 m²	\$ 52.700,00	\$ 135.000,00	\$ 95.800,00	Turton et al. (2018)
		Cristalização da manose	2	Cristalizador	Capacidade 5,5 m³	\$ 157.600,00	\$ 252.000,00	\$ 252.000,00	Turton et al. (2018)
		Separação S/L	1	Filtro à vácuo	Capacidade 20 kg sólidos/(h m²), Área 34 m²	\$ 341.000,00	\$ 563.000,00	\$ 563.000,00	Turton et al. (2018)
		Recuperação do solvente	1	Coluna de destilação de pratos	Revestimento aço inox, 20 pratos, D = 0,667 m; H = 13 m	\$ 60.200,00	\$ 99.000,00	\$ 65.800,00	Turton et al. (2018)
			1	Condensador	Aço inox, Carga térmica 1000 kW, Área de troca térmica 40 m²	\$ 53.400,00	\$ 137.000,00	\$ 97.100,00	Turton et al. (2018)
			1	Refervedor	Aço inox, Kettle, Carga térmica 1004 kW, Área de troca térmica: 26 m²	\$ 89.600,00	\$ 229.000,00	\$ 163.000,00	Turton et al. (2018)
600	Cogeração	Combustão e geração de vapor	1	Forno	Carga térmica 6289 kW	\$ 1.070.000,00	\$ 2.270.000,00	\$ 2.270.000,00	Turton et al. (2018)
		Ciclo de potência	1	Turbina	Potência 1087 kW	\$ 421.000,00	\$ 1.470.000,00	\$ 1.470.000,00	Turton et al. (2018)
			1	Gerador	Potência 1087 kW	\$ 198.000,00	\$ 297.000,00	\$ 297.000,00	Turton et al. (2018)
			1	Condensador	Área 181 m²	\$ 52.300,00	\$ 172.000,00	\$ 172.000,00	Turton et al. (2018)
			1	Bomba	Potência 3,74 kW, pressão de saída 27,8 atm	\$ 10.400,00	\$ 22.600,00	\$ 22.600,00	Turton et al. (2018)
700	Utilidades	Resfriamento de água (25 °C)	1	Torre de resfriamento	Capacidade 390 m³/h; 94,3 MWh/ano	\$ 72.421,82	\$ 101.390,55	\$ 101.390,55	Perry; Green (1997)
		Resfriamento de água (5 °C)	1	Sistema de refrigeração	369 ton de refrigerante (1298,6 kW); 10,2 MWh/ano	\$ 1.061.514,65	\$ 1.486.120,51	\$ 1.486.120,51	Perry; Green (1997)
		Deionização de água	1	Sistema de troca iônica	Sistema de 2 colunas de troca iônica (catiônica/aniônica)	\$ 900.000,00	\$ 1.350.000,00	\$ 1.350.000,00	Fornecedor SAMCO
					\$ 18.940.746,39	\$ 41.762.456,71	\$ 29.854.843,78		

5.2 CUSTO OPERACIONAL

5.2.1 Preços dos materiais

Os preços definidos para a matéria-prima, produtos e utilidades envolvidos no processo estão resumidos na Tabela 28.

O preço da semente de açaí foi estipulado através do custo de transporte e pagamento aos produtores de polpa. Conforme exposto no item 3.1, a disponibilidade de matéria-prima é bastante concentrada geograficamente em um raio de 70 km do município de Belém. Dessa forma, o custo de transporte tomou como base a distância de 70 km. Segundo a tabela de frete ANTT (Resolução Nº 5.890, de 26 de Maio de 2020), o custo de frete de uma carga (lotação) do tipo granel sólido em uma carreta 2 eixos para uma distância de 70 km é de R\$357,45 (BRASIL, 2020). Sabendo-se que a capacidade de carga de uma carreta de 2 eixos é de 23 toneladas, o custo de transporte da matéria-prima pode ser estimado em R\$15,54/t. Considerando um teor de umidade da semente de 45%, o preço do transporte seria R\$28,26/t (base seca). Sendo assim, o preço mínimo da semente de açaí (no caso em que não há custo de compra dos fornecedores) é estipulado em R\$28,26/t.

Contudo, dado o contexto de utilização da semente de açaí como fonte de energia e dado que seu poder calorífico superior (18-19 MJ/kg, ITAI et al., 2014; RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015) é próximo do poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar (17,47 ± 1,50 MJ/kg, CONAG et al., 2019), propõe-se a utilização do preço do bagaço (R\$59,22/t na safra 2018/19, (JORNAL CANA, 2019) como base para o preço de venda da semente de açaí em um cenário de maior competição pela matéria-prima. Adicionando ainda um custo de seguro de 0,3% sobre o valor da carga (R\$0,18/t) e convertendo o preço de aquisição para base seca (R\$107,67/t), estima-se um custo total de aquisição e transporte da semente de açaí equivalente a R\$136,11/t.

O preço da manose foi estipulado como US\$10/kg para a avaliação econômica inicial, porém há uma grande incerteza acerca desse valor. Os preços reportados no site Alibaba para manose em forma de pó com grau alimentício e farmacêutico (pureza maior que 98% ou 99%) encontram-se na faixa de US\$10/kg a US\$60/kg (ALIBABA, 2020g, f). De acordo com dados de importação e exportação da Índia entre 2013 e

2016, a manose comercializada com o código internacional HS 2940³ teve preços médios de importação e exportação de US\$7,33/kg e US\$26,63/kg, respectivamente (ZAUBA, 2020b, a). Contudo, segundo dados de exportação da China de novembro de 2018 a novembro de 2019, o preço médio da manose é de apenas US\$2,94/kg (ECHEMI, 2020). Dessa forma, a avaliação inicial considera o preço de US\$10/kg e na análise de sensibilidade varia-se o preço da manose de 0 a US\$20/kg.

Tabela 28. Preços dos produtos, matéria-prima e utilidades do processo

Material	Tipo ¹	Preço	Referências
Manose	P	10,00 US\$/kg	
Extrato polifenólico	P	5,00 US\$/kg	
Xarope de açúcares	P	2,00 US\$/kg	
Energia elétrica	P	26,98 US\$/MWh	CCEE (Mercado Livre de Energia)
Semente de açaí	MP	27,22 US\$/t	
Etanol hidratado	U	0,694 US\$/kg	U.S. Grains Council FOB Santos (2020)
Ácido sulfúrico 98%	U	0,056 US\$/kg	Comex Stat (Importação, 2018-2020)
Amônia anidra	U	0,234 US\$/kg	Comex Stat (Importação, 2018-2020)
Enzimas	U	21,50 US\$/kg	β -mananase 10.000 UI/g (Alibaba, 2020)
Resina Dowex99	U	2,27 ^a US\$/m ³	WANG; XIE; HO (2003)
Água de processo	U	2,808 US\$/m ³	Companhia de Saneamento do Pará
Água de refrigeração	U	0,105 US\$/MWh	TURTON et al. (2018)
Água refrigerada	U	1,325 US\$/MWh	TURTON et al. (2018)

¹ P: produto, MP: matéria-prima; U: utilidade

^a Corresponde ao custo da resina por m³ de alimentação em um sistema de cromatografia em leito móvel simulado com capacidade de 50 gal/min (11,4 m³/h) admitindo-se vida útil de 5 anos.

Também há uma incerteza elevada acerca do preço do extrato polifenólico. No site Alibaba, extratos de semente de uva com alto conteúdo de proantocianidinas (entre 80% a 95%) possuem preços entre US\$9/kg e US\$40/kg (ALIBABA, 2020d, e). Em contrapartida, extratos de mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*) com conteúdo de 10-25% de antocianinas custam até US\$400/kg (ALIBABA, 2020a, h). Como o extrato polifenólico da semente de açaí ainda não é comercializado e como não foi proposta

³ O Sistema Harmonizado de Designação e de Codificação de Mercadorias, ou simplesmente Sistema Harmonizado (SH), é um método internacional de classificação de mercadorias, baseado em uma estrutura de códigos e respectivas descrições (MINISTÉRIO DA ECONOMIA, 2020). A manose é comumente comercializada sob o código 2940, que corresponde à classificação “Açúcares quimicamente puros excluindo sacarose, lactose, maltose, glicose e frutose; éteres e ésteres de açúcares e seus sais, outros”.

uma etapa de purificação na biorrefinaria para obter se obter um extrato com alto teor de polifenóis, considerou-se um preço conservador de US\$5/kg. Na análise de sensibilidade esse preço foi variado de 0 a US\$10/kg.

O preço do xarope de açúcares foi baseado no preço médio de importação de xarope de manose pela Índia entre 2013 e 2016: US\$1,94/kg (ZAUBA, 2020c). O preço de base das enzimas foi admitido como US\$21,50/kg com base nos preços encontrados (US\$15/kg a US\$35/kg) para β -mananases com atividade de 10.000 UI/g e pureza de 99% para utilização como aditivo em ração animal (ALIBABA, 2020c, b). Na análise de sensibilidade o preço de base foi variado de 0 a US\$43/kg.

Já para a energia elétrica foi adotado o preço médio no mercado livre de energia entre janeiro de 2019 e outubro de 2020 para a Região Norte, que corresponde a R\$134,90/MWh (CCEE, 2020). O custo da água de processo corresponde à tarifa em vigor no Pará a partir de dezembro de 2019 para consumo industrial superior a 10 m³: R\$14,04/m³ (COSANPA, 2020). Para todos os dados obtidos em reais foi adotada a conversão de US\$1 igual a R\$5.

5.2.2 Cálculo do custo operacional

O custo operacional foi calculado usando a abordagem proposta por TURTON et al. (2018), conforme mostrado na Equação (5.2). O custo operacional (COM) é uma função do investimento fixo de capital (FCI), do custo da mão de obra operacional (COL), do custo das utilidades (CUT), do custo do tratamento de água (CWT) e do custo de matéria-prima (CRW).

$$COM (USD/ano) = 0,18 FCI + 2,76 COL + 1,23 (CUT + CWT + CRM) \quad (5.2)$$

O consumo de utilidades nos equipamentos da biorrefinaria foi determinado através dos balanços de massa e energia da simulação. A Tabela 32 detalha as quantidades consumidas em cada equipamento, bem como seus custos anuais calculados a partir dos preços definidos no item 5.2.1. O vapor de alta pressão, vapor de baixa pressão e a água deionizada não apresentam custo pois são gerados na própria biorrefinaria.

Na Tabela 29 são resumidos os custos anuais de matéria-prima e de utilidades para toda a planta, que correspondem a US\$ 1,07 milhão e US\$ 6,49 milhões por ano, respectivamente. Também são apresentados os custos percentuais de cada utilidade em relação ao custo total de utilidades (CUT), que evidenciam a expressiva contribuição dos custos de enzimas, que representam 86,6% do CUT.

Tabela 29. Resumo dos custos de utilidades e matéria-prima

Material	Tipo¹	Consumo	Custo Anual (US\$/ano)	% CUT
Semente de açaí	MP	5.000,0 kg/h	1.072.547	
Etanol hidratado	U	6,9 kg/h	37.636	0,6%
Ácido sulfúrico 98%	U	20,9 kg/h	9.303	0,1%
Amônia anidra	U	7,1 kg/h	13.143	0,2%
Enzimas	U	33,2 kg/h	5.619.763	86,6%
Resina Dowex99	U	12,5 m ³ /h	224.483	3,5%
Água de processo	U	24,6 m ³ /h	544.808	8,4%
Água de resfriamento	U	10.203,4 kW	8.442	0,1%
Água refrigerada	U	3.061,0 kW	31.960	0,5%

¹ MP: matéria-prima; U: utilidade

Na Tabela 30 são detalhados os custos de utilidades por seção da biorrefinaria. O alto custo das enzimas se reflete na alta representatividade da seção de Hidrólise Enzimática (S-400) nos custos de utilidades: esta seção responde por 88,2% do custo de utilidades da biorrefinaria. A Seção 500 de Concentração e Purificação apresenta o segundo maior custo, tendo como principais componentes a água de processo e a resina de troca iônica, que representam respectivamente 54% e 41% dos custos de utilidades desta seção. Embora a água utilizada no processo de purificação por cromatografia de troca iônica seja água deionizada, como esta é obtida a partir de água de processo no sistema de desmineralização da seção 700, o custo correspondente à água de processo consumida foi designado para a seção 500.

Tabela 30. Custos anuais de utilidades por seção da biorrefinaria, em US\$/ano

Utilidades	Seção					
	100	200	300	400	500	600
Água de processo	53.105	11.695	84.162	103.115	292.731	-
Água de refrigeração	-	-	200	-	6.405	1.838
Água refrigerada	-	18.402	-	-	13.558	-
Etanol hidratado	-	30.999	-	-	6.637	-
Ácido sulfúrico 98%	-	-	9.303	-	-	-
Amônia anidra	-	-	13.143	-	-	-
Enzimas	-	-	-	5.619.763	-	-
Resina Dowex99	-	-	-	-	224.483	-
Total	53.105	61.095	106.808	5.722.878	543.815	1.838
Percentual da seção	0,82%	0,94%	1,65%	88,19%	8,38%	0,03%

Por fim, o custo de mão de obra foi obtido através da planilha CAPCOST, que utiliza como base para o cálculo a quantidade e tipos de equipamentos adicionados. O custo de tratamento de água não foi considerado neste trabalho. A Tabela 31 resume os custos de matéria-prima, utilidades e mão-de-obra e apresenta o custo operacional da planta, US\$ 25,29 milhões, obtido através da Equação (5.2).

Tabela 31. Detalhamento dos custos operacionais

Custos operacionais (US\$/ano)	
Matéria-prima (CRM)	1.072.547
Utilidades (CUT)	6.489.539
Mão de obra (COL)	1.605.840
Custo operacional (COM)	25.291.284

Tabela 32. Detalhamento do consumo e custo de utilidades no processo

Seção	Função	Equipamento	Material	Qtd	Unidade	Preço	Unidade	Custo (US\$/h)	Custo anual (US\$/ano)	
100	Acondicionamento da biomassa	-	Semente de açaí	2.000,0	kg/h	\$ 0,027	US\$/kg	\$ 54,44	\$ 429.018,68	
		Lavagem	Lavador	Água de processo	2.400,0	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 6,74	\$ 53.104,89
				Energia	5,5	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
		Secagem	Secador rotativo	Vapor de alta	2.041,0	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
				Energia	59,7	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
		Moagem	Moinho de martelos	Energia	37,0	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
Peneira vibratória	Energia		1,5	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -		
Transporte	Correias transportadoras	Energia	0,4	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -		
200	Extração de fenóis	Extração	Extrator de correia transportadora horizontal	Etanol hidratado	5,7	kg/h	\$ 0,694	US\$/kg	\$ 3,93	\$ 30.998,76
				Água de processo	528,5	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 1,48	\$ 11.694,70
		Separação S/L	Dessolventizador	Vapor de baixa	362,6	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
		Aquecimento do solvente	Trocador de calor cabeça flutuante	Vapor de baixa	562,0	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
		Concentração do extrato e recuperação do solvente	Evaporador de triplo efeito de filme fino descendente	Vapor de baixa	2.234,4	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
				Água refrigerada	1.762,5	kW	\$ 1,325	US\$/MWh	\$ 2,34	\$ 18.401,84
Secagem do extrato	Spray drying	Energia	111,0	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -		
300	Hidrólise ácida	Aquecimento de água e ácido	Trocador de calor	Vapor de baixa	11,9	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
		Pré-impregnação de vapor	Tanque de mistura vertical	Energia	1,23	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
				Vapor de baixa	1.871,4	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
				Água de processo	118,4	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 0,33	\$ 2.620,72
				Ácido sulfúrico 98%	13,5	kg/h	\$ 0,056	US\$/kg	\$ 0,76	\$ 5.980,71
		Transporte e pressurização	Bombas e parafusos de compressão	Energia	5,4	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
			Alimentadores de parafuso	Vapor de alta	37,0	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
		Hidrólise com ácido diluído	Reator de parafuso	Vapor de alta	1.384,9	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
				Água de processo	65,8	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 0,18	\$ 1.455,86
				Ácido sulfúrico 98%	7,5	kg/h	\$ 0,056	US\$/kg	\$ 0,42	\$ 3.322,62
		Neutralização	Tanque de neutralização	Energia	1,57	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
				Amônia anidra	7,1	kg/h	\$ 0,234	US\$/kg	\$ 1,67	\$ 13.143,19
				Água de processo	705,4	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 1,98	\$ 15.607,61
Resfriamento e Separação L/V	Tanque de blowdown	Água de refrigeração	241,5	kW	\$ 0,105	US\$/MWh	\$ 0,03	\$ 199,80		
		Água de processo	-534,9	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ (1,50)	\$ (11.834,77)		
Separação S/L	Filtro de esteira à vácuo	Água de processo	3.448,8	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 9,68	\$ 76.312,44		
400	Hidrólise enzimática	Reatores batelada encamisados e agitados	Enzimas	33,2	kg/h	\$ 21,500	US\$/kg	\$ 713,17	\$ 5.619.763,05	
			Água de processo	2.279,2	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 6,40	\$ 50.432,35	
		Separação S/L	Filtro de esteira à vácuo	Água de processo	2.380,9	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 6,69	\$ 52.682,98
500	Concentração e Purificação	Concentração dos hidrolisados	Evaporador de 4 efeitos	Vapor de baixa	11.031,0	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
				Água de refrigeração	6.764,2	kW	\$ 0,105	US\$/MWh	\$ 0,71	\$ 5.596,66
				Água de processo	-34.869,4	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ (97,91)	\$ (771.557,50)
		Purificação	Cromatografia de troca iônica	Resina Dowex99	12.539,3	kg/h	\$ 2,272	US\$/m³ alimentação	\$ 28,49	\$ 224.483,41
				Água deionizada	48.099,0	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
		Cristalização da manose	Cristalizador	Água refrigerada	1.298,6	kW	\$ 1,325	US\$/MWh	\$ 1,72	\$ 13.558,43
Etanol hidratado	1,2			kg/h	\$ 0,694	US\$/kg	\$ 0,84	\$ 6.637,24		
Recuperação do solvente	Coluna de destilação de pratos	Vapor de baixa	1.904,7	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -		
		Água de refrigeração	1.169,9	kW	\$ 0,105	US\$/MWh	\$ 0,12	\$ 968,02		
600	Cogeração	Combustão e geração de vapor	Forno	Semente de açaí	3.000,0	kg/h	\$ 0,027	US\$/kg	\$ 81,67	\$ 643.528,00
			Compressor de ar	Energia	44,7	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
		Ciclo de potência	Turbina	Energia	-1.087,2	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -
			Condensador	Água de refrigeração	2.221,3	kW	\$ 0,105	US\$/MWh	\$ 0,23	\$ 1.837,91
	Bomba	Energia	3,7	kW	\$ -	US\$/MWh	\$ -	\$ -		
700	Utilidades	Deionização de água	Sistema de troca iônica	Água de processo	48.099,0	kg/h	\$ 2,808	US\$/m³	\$ 135,06	\$ 1.064.288,50
				Água deionizada	-48.099,0	kg/h	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -

5.3 FLUXO DE CAIXA

O fluxo de caixa foi calculado para se obter o valor presente líquido (NPV, *net present value*) e o período de *payback* do investimento da planta. O NPV corresponde ao somatório de todas as entradas e saídas do fluxo de caixa descontadas para o seu valor presente com uma taxa de interesse, que foi adotada como 10%. A vida útil do projeto foi admitida como 23 anos, considerando 20 anos de operação após 3 anos de construção. A distribuição do investimento da planta entre o primeiro, segundo e terceiro anos de construção é de 40%, 30% e 30%, respectivamente. A taxa de depreciação foi considerada como 10% do FCI e a taxa de impostos como 34%.

A Tabela 33 detalha as receitas por produtos considerando os preços de base adotados na seção 5.2.1. A manose é o produto de maior receita, representando 74,7% da receita anual. O extrato polifenólico e o xarope de açúcares representam respectivamente 12,4% e 12,6% da receita anual, enquanto a energia excedente representa 0,2%.

Tabela 33. Detalhamento da receita por produto para o caso base

Produtos	Preço		Produção líquida		Receita anual (US\$)
Manose	10,00	US\$/kg	659,5	kg/h	51.969.364
Extrato polifenólico	5,00	US\$/kg	219,6	kg/h	8.651.569
Xarope de açúcares	2,00	US\$/kg	555,0	kg/h	8.747.027
Energia elétrica	26,98	US\$/MWh	810,0	kW	172.200
Total					69.540.161

Os principais resultados da análise econômica para o caso base são apresentados na Tabela 34. Considerando o investimento de capital fixo de US\$ 64,21 milhões, o custo operacional de US\$ 25,29 milhões e a receita anual de venda de US\$ 69,54 milhões, obtém-se um lucro bruto de US\$ 44,25 milhões e um lucro líquido de US\$ 31,39 milhões. O valor presente líquido da planta mostra-se altamente positivo (US\$ 140,86 milhões) e o *payback* descontado corresponde a 3,14 anos, evidenciando a viabilidade econômico-financeira do projeto.

Tabela 34. Resumo dos principais resultados econômicos da biorrefinaria para o caso base

Parâmetros	Valor	Unidade
Investimento fixo (FCI)	64,21	MM US\$
Custo operacional (COM)	25,29	MM US\$/ano
Receita	69,54	MM US\$/ano
Lucro bruto	44,25	MM US\$/ano
Lucro líquido	31,39	MM US\$/ano
Valor Presente Líquido (NPV)	140,86	MM US\$
<i>Payback</i> descontado	3,14	anos

A Figura 25 apresenta o comportamento do valor presente líquido do caso base ao longo dos anos de projeto. Os 3 primeiros anos não apresentam receitas, pois correspondem ao período de montagem e construção da planta. Após o início da produção, são necessários 3,14 anos para que se obtenha um valor presente líquido nulo, o que corresponde ao período de *payback* descontado do projeto. Após esse período, o NPV torna-se positivo, viabilizando o projeto.

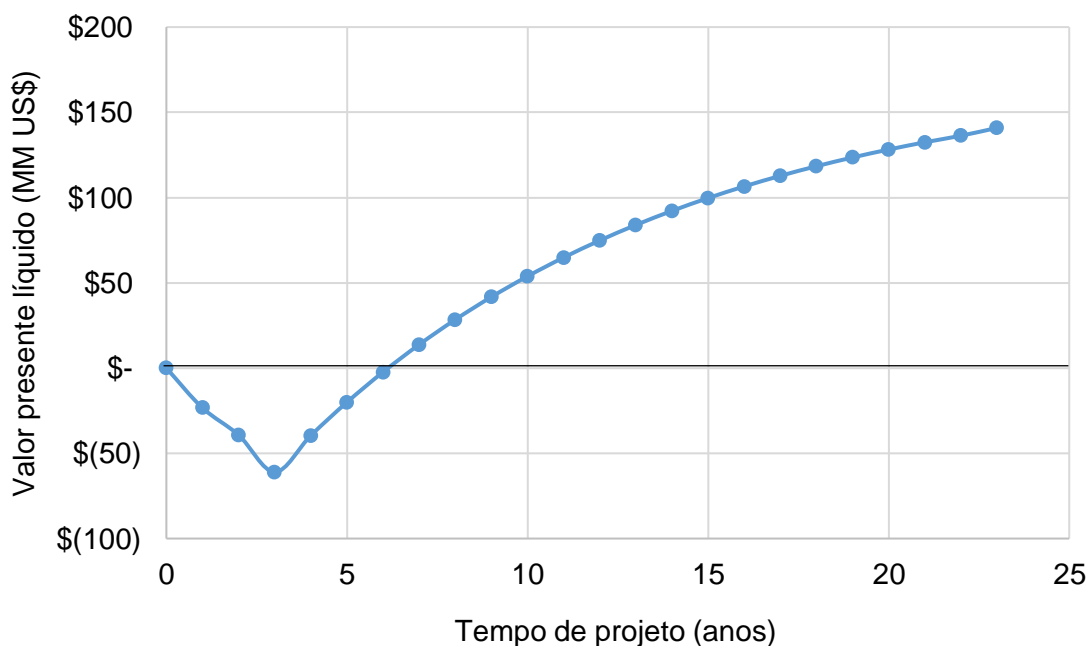


Figura 25. Valor presente líquido ao longo do tempo de projeto para o caso base

5.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Devido à alta incerteza dos preços de venda da manose e do extrato polifenólico, realizou-se uma análise de sensibilidade para avaliar o impacto da

variação dos preços sobre o desempenho econômico da biorrefinaria. Além disso, foram analisadas variações no preço da semente de açaí e das enzimas, por serem os componentes mais relevantes do custo operacional da planta. E como também há incertezas acerca dos custos de equipamentos, foram avaliadas ainda as variações no investimento fixo de capital.

Os resultados da análise são exibidos na Figura 26, que apresenta o NPV do projeto para variações de -100% a +100% de cada um dos parâmetros avaliados: FCI, preços das enzimas, da semente de açaí, da manose e do extrato polifenólico. O componente com maior impacto sobre o NPV é a manose: uma diminuição de mais de 64% no seu preço de base torna o processo economicamente inviável, com NPV negativo. Dessa forma, o preço de *break even* da manose (aquele que torna o NPV igual a zero) é de US\$3,58/kg. Os preços das enzimas, do extrato polifenólico e da semente de açaí apresentam pouco impacto sobre o NPV, enquanto o FCI apresenta um impacto intermediário. Um aumento de 100% do FCI gera uma redução de 63% no NPV, que assume o valor de US\$ 52,29 milhões.

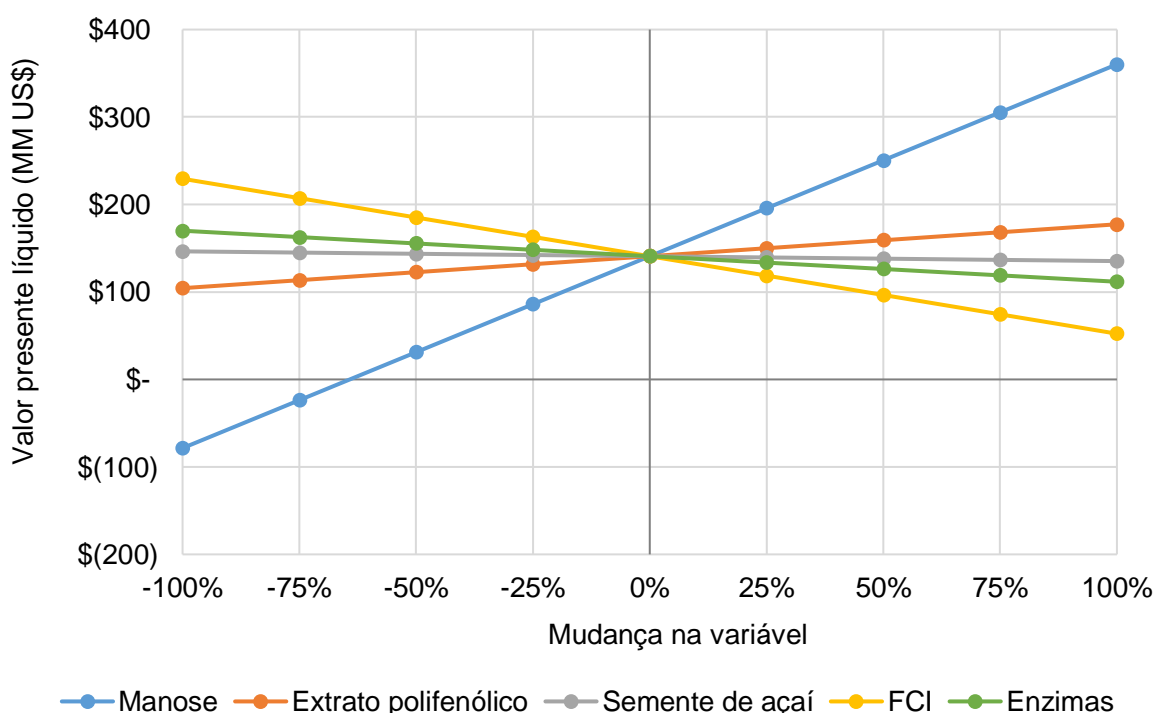


Figura 26. Influências do investimento fixo de capital e dos preços de enzimas, semente de açaí, manose e extrato polifenólico sobre o valor presente líquido

O impacto do preço da manose sobre o tempo de *payback* descontado do projeto após os três anos de construção também foi avaliado. A Figura 27 apresenta esses valores para variações no preço da manose entre o preço de *break even*, US\$3,58/kg, e o preço máximo avaliando, correspondente a +100% do preço do caso base (US\$20/kg). O projeto apresenta tempo de *payback* inferior a 9 anos para preços de venda superiores a \$5/kg. Considerando que os preços encontrados para a manose situam-se na faixa de US\$2,94/kg a US\$60/kg e que essa variação pode ser consequência de diferentes graus de pureza e aplicações (alimentícia ou farmacêutica); e considerando ainda que o processo proposto é capaz de produzir manose com grau de pureza alimentício devido à etapa de purificação por cromatografia, conclui-se que o investimento na biorrefinaria de semente de açaí desenvolvida neste trabalho apresenta viabilidade econômico-financeira.

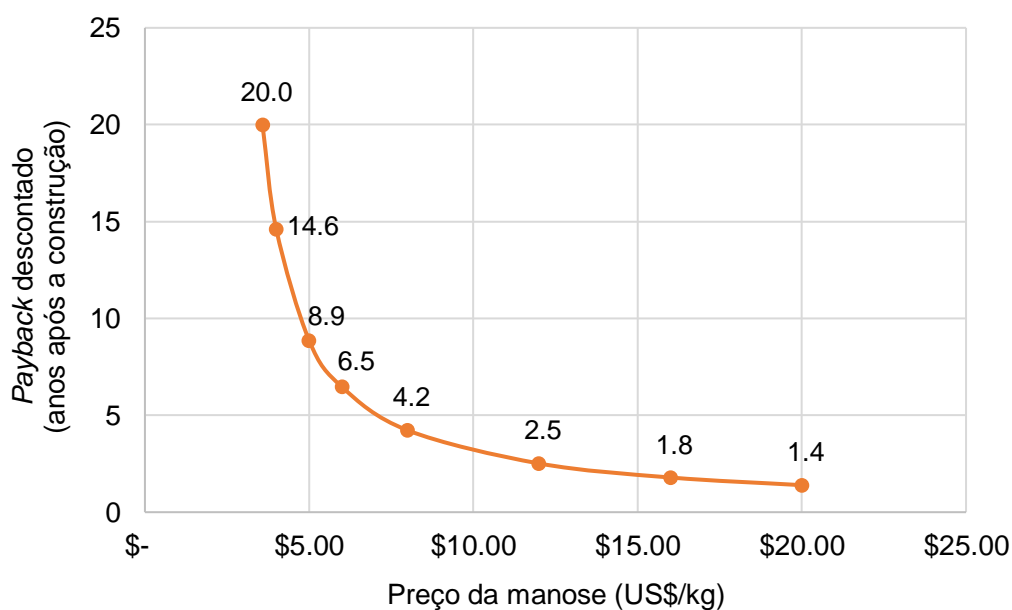


Figura 27. Impacto do preço da manose sobre o tempo de *payback* descontado do projeto

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposto um processo industrial de beneficiamento de sementes de açaí e sua viabilidade econômica foi avaliada. A biorrefinaria processa 2000 kg/h de sementes de açaí com o objetivo de produção de manose como produto principal, além de extrato polifenólico e xarope de açúcares como coprodutos. Além disso, a biorrefinaria processa 3000 kg/h adicionais de sementes de açaí em um processo de co-geração para suprir a necessidade de eletricidade e vapor da planta e para comercializar o excedente de energia. Dessa forma, a biorrefinaria é capaz de processar 39,4 mil toneladas por ano de sementes de açaí, o que corresponde a 3,3% da disponibilidade do resíduo no estado do Pará.

O processo foi simulado no *software* Aspen Plus V8.8 para se obter os balanços de massa e energia que possibilitaram o dimensionamento e a estimativa de consumo de utilidades dos equipamentos. Os principais equipamentos foram definidos e dimensionados para estimar o investimento de capital fixo da planta em US\$ 64,21 milhões.

O detalhamento do investimento fixo por seção da biorrefinaria revelou que as etapas de concentração apresentam significativo impacto sobre os custos de capital. As seções de Purificação e Concentração e de Extração de Fenóis constituem juntas quase 60% do custo total de equipamentos da planta (custo básico de módulo, C_{BM}); e, nessas duas seções, os evaporadores, responsáveis pela concentração do extrato fenólico e do hidrolisado rico em manose, representam mais de 70% dos custos de equipamentos. Sendo assim, os evaporadores compõem cerca de 46% do custo básico de módulo da planta.

A etapa de concentração da manose é subsequente a um processo de purificação que provoca uma significativa diluição da corrente de hidrolisado, o que aumenta a vazão processada nos evaporadores e, conseqüentemente, as suas dimensões e custos. Dessa forma, melhorias no processo de purificação que resultem em menor diluição da corrente de produto terão um impacto positivo não apenas sobre os custos de capital e operacionais do processo de purificação, mas também um impacto importante sobre o investimento fixo de capital da biorrefinaria. Já na seção de Extração de Fenóis, devem-se concentrar esforços no aumento da razão

sólido:líquido empregada na extração, de forma que a corrente de extrato etanólico resultante seja mais concentrada.

O custo operacional da biorrefinaria foi calculado a partir do consumo de matéria-prima e de utilidades e a partir das premissas adotadas para os seus preços. O consumo de utilidades foi obtido através da simulação e seu custo anual correspondeu a US\$ 6,49 milhões. O principal componente desse custo refere-se às enzimas, para as quais foi considerado o preço de compra de US\$21,50/kg. Com isso, o custo anual das enzimas representou mais de 86% do custo total de utilidades. Para o cálculo do custo de matéria-prima, foi estipulado um preço de US\$27,22/t para a semente de açaí, resultando em um custo anual de US\$ 1,07 milhões. A partir destes dados, o custo operacional da planta foi estimado em US\$ 25,29 milhões por ano.

A receita anual da biorrefinaria foi calculada para um caso base em que os preços da manose, extrato polifenólico e xarope de açúcares foram fixados em US\$10/kg, US\$5/kg e US\$2/kg, respectivamente. Nesse cenário, a manose representa 74,7% da receita anual e a biorrefinaria apresenta lucro líquido de US\$ 31,39 milhões por ano. O valor presente líquido da planta mostrou-se altamente positivo (US\$ 140,86 milhões) e o *payback* descontado correspondeu a 3,14 anos, evidenciando a viabilidade econômico-financeira do projeto para o caso base.

Através de uma análise de sensibilidade, foram analisados os impactos de 5 parâmetros sobre o valor presente líquido: investimento de capital fixo, preços das enzimas, da semente de açaí, da manose e do extrato polifenólico. Verificou-se que o parâmetro mais importante para a viabilidade econômica do projeto é o preço de venda da manose: uma diminuição de mais de 64% no seu preço de base torna o processo economicamente inviável. O preço de *break even* da manose, isto é, o preço que torna o valor presente líquido igual a zero, correspondeu a US\$3,58/kg. Verificou-se ainda que o projeto apresenta tempo de *payback* inferior a 9 anos para preços de venda da manose superiores a US\$5/kg. Dessa forma, conclui-se que o investimento na biorrefinaria de sementes de açaí desenvolvida neste trabalho apresenta viabilidade econômico-financeira.

Como sugestões para futuros desenvolvimentos, recomendam-se:

- a avaliação do impacto de diferentes escalas de produção sobre a viabilidade econômica do projeto, expandindo a utilização de sementes de açaí, dada sua grande disponibilidade no estado do Pará;

- a avaliação da produção de manano-oligossacarídeos como coproduto, aumentando a flexibilidade e a receita da biorrefinaria;
- a investigação de processos de purificação do extrato polifenólico que possibilitem sua aplicação farmacêutica e o aumento do seu preço de venda, aumentando a receita da biorrefinaria;
- a investigação da produção de enzimas na própria biorrefinaria, visando a redução dos custos operacionais;

A avaliação das sugestões apresentadas e de estratégias para redução dos custos de capital e operacionais em etapas críticas do processo, para diminuir o preço de *break even* da manose, poderá possibilitar a ampliação do seu mercado e a sua utilização como produto químico básico para produção de outros produtos, como o manitol.

7 REFERÊNCIAS

21WFMJ. **Global D-Mannose Market Size 2020 by Manufacturers, Regions, Type, Application, Forecast to 2026.**

AÇAÍ SANTA HELENA. **Açaí Santa Helena.** Disponível em: <<http://acaisantahelena.com.br/quemsomos/>>.

AIRES, A. Phenolics in Foods: Extraction, Analysis and Measurements. **Phenolic Compd. - Nat. Sources, Importance Appl.** [S.l.]: IntechOpen, 2017. p. 61–88. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/phenolic-compounds-natural-sources-importance-and-applications/phenolics-in-foods-extraction-analysis-and-measurements>>.

ALIBABA. **25% Anthocyanin of Bilberry Extract.** Disponível em: <https://lyphar.en.alibaba.com/product/510067320-212690533/25_Anthocyanin_of_Bilberry_Extract.html?spm=a2700.icbuShop.41413.16.23ca7866iTQ4yH>. Acesso em: 17 nov. 2020a.

_____. **Beta-mannanase de alta qualidade com melhor preço.** Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/high-quality-bate-mannanase-with-best-price-62340050832.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.58965b3728XhgE&s=p>. Acesso em: 17 nov. 2020b.

_____. **Factory Supply High Quality mannanase enzyme liquid.** Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/factory-supply-high-quality-mannanase-enzyme-liquid-1600115723748.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.47265b37603iBq>. Acesso em: 17 nov. 2020c.

_____. **Grape seed Extract, Polyphenols. Procyanidine.** Disponível em: <<https://portuguese.alibaba.com/product-detail/Grape-seed-Extract-Polyphenols-Procyanidine-62109874134.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.3002e6baV6dr20&s=p>>. Acesso em: 10 nov. 2020d.

_____. **Grape Seed Extract Procyanidine 95% with Natural Field.** Disponível em: <<https://portuguese.alibaba.com/product-detail/Grape-Seed-Extract-Procyanidine-95-with-1331268235.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.3002e6baV6dr20&s=p>>. Acesso em: 10 nov. 2020e.

_____. **High Quality 99% D-Mannose Powder CAS 3458-28-4 Natural D-Mannose.** Disponível em: <https://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-99-D-Mannose-Powder_60632335957.html?spm=a2700.7724838.0.0.31d0203aJeUazl&s=p>. Acesso em: 10 nov. 2020f.

_____. **High quality Food Grade D-Mannose 99%.** Disponível em: <https://www.alibaba.com/product-detail/High-quality-Food-Grade-D-Mannose_62409204337.html?spm=a2700.icbuShop.41413.13.6522449fb5jChL>. Acesso em: 10 nov. 2020g.

_____. **Hot sale Natural Bilberry Extract Anthocyanin powder**. Disponível em: <https://www.alibaba.com/product-detail/Hot-sale-Natural-Bilberry-Extract-Anthocyanin_62436424820.html?spm=a2700.7724838.0.0.1ea04d394yRD8N&s=p>. Acesso em: 17 nov. 2020h.

ALMEIDA, A. V. da C. et al. Revalorização caroço de açaí em uma beneficiadora de polpas do município de Ananindeua/PA: proposta de estruturação de um canal reverso orientado pela PNRS e logística reversa. **GEPROS. Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, p. 59–83, 2016.

ALMEIDA, L. M. L. de et al. **O CIRCUITO ESPACIAL PRODUTIVO DO AÇAÍ: A configuração atual na Região Metropolitana de Belém**. **Anais XVIII ENANPUR 2019**. Natal, RN: [s.n.], 2019. Disponível em: <<http://anpur.org.br/xviiienanpur/anais>>.

ALVES, L. A.; SILVA, J. B. A. e; GIULIETTI, M. Solubility of D-glucose in water and ethanol/water mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 6, p. 2166–2170, 2007.

AMAZON POLPAS. **Amazon Polpas**. Disponível em: <amazonpolpas.com>.

ARAUJO, D. do N.; FILHO, H. M. de S. **Análise Dos Fatores De Competitividade Da Cadeia Produtiva Da Polpa Do Açaí Do Nordeste Paraense. Custos e @gronegocio**. [S.l: s.n.], 2017

ASPINALL, G. O. Structural Chemistry of the Hemicelluloses. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 14, n. C, p. 429–468, 1959.

_____. The Mannans of Ivory Nut (*Phytelephas macrocarpa*). Part I. The Methylation of Mannan A and Mannan B. **Journal of the Chemical Society**, p. 3184–3188, 1953.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Design and optimization of new simulated moving bed plants. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 2, p. 171–181, 2006.

BACOVSKY, D. et al. Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012. **IEA Bioenergy Task 39 Report**, n. March, p. 1–209, 2013.

BARBOSA, A. D. M. et al. Characterization of acai waste particles for civil construction use. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019.

BENNER, F. C. **PROCESS FOR MAKING SOLUBLE COFFEE CONCENTRATE**. . [S.l: s.n.], 1954

BRASIL. **DECRETO Nº 326, DE 20 JANEIRO DE 2012**. . Brasil: [s.n.], 2012

BRASIL. **Glossário ilustrado de morfologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Brasília: Secretaria de Defesa Agropecuária., 2009. Disponível em:

<<https://ejournal.poltektegal.ac.id/index.php/siklus/article/view/298%0Ahttp://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jana.2015.10.005%0Ahttp://www.biomedcentral.com/1471-2458/12/58%0Ahttp://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&P>>.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 01, de 7 de janeiro de 2000**. . [S.l: s.n.], 2000

_____. **Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010.** . [S.l: s.n.]. , 2010

_____. **Resolução nº 5.890, de 26 de Maio de 2020. Altera o Anexo II da Resolução nº 5.867, de 14 de janeiro de 2020. Diário Oficial da União: Seção 1, edição 100, p. 160.** . [S.l: s.n.]. , 2020

BRIGAGÃO, G. V. et al. A techno-economic analysis of thermochemical pathways for corncob-to-energy: Fast pyrolysis to bio-oil, gasification to methanol and combustion to electricity. **Fuel Processing Technology**, v. 193, n. February, p. 102–113, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.011>>.

BUCKERIDGE, M. S.; DOS SANTOS, H. P.; TINÉ, M. A. S. Mobilisation of storage cell wall polysaccharides in seeds. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 38, n. 1–2, p. 141–156, 2000.

BUFALINO, L. et al. Local variability of yield and physical properties of açai waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, 2018.

CARMONA-GARCIA, E.; ORTIZ-SÁNCHEZ, M.; CARDONA-ALZATE, C. A. Analysis of the Coffee Cut Stems as Raw Material for the Production of Sugars for Acetone–Butanol–Ethanol (ABE) Fermentation: Techno-Economic Analysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 12, p. 3793–3808, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-019-00632-x>>.

CASTRO, D. A. R. de. ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE SEMENTES DE AÇAÍ (Euterpe oleracea Mart.) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS. n. January, 2019.

CCEE. **Preço Médio da CCEE (R\$/MWh)**. Disponível em: <https://www.ccee.org.br/portal/faces/pages_publico/o-que-fazemos/como_ccee_atua/precos/precos_medios?_adf.ctrl-state=18059971j9_1&_afLoop=714214729629360#!%40%40%3F_afLoop%3D714214729629360%26_adf.ctrl-state%3D18059971j9_5>. Acesso em: 15 nov. 2020.

CERVERÓ, J. M. et al. Enzymatic hydrolysis and fermentation of palm kernel press cake for production of bioethanol. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 46, n. 3–4, p. 177–184, 2010.

CHANZY, H. D. et al. The crystalline polymorphism of mannan in plant cell walls and after recrystallisation. **Planta**, v. 161, n. 4, p. 320–329, 1984.

CHRISTENSEN, P.; DYSERT, L. R. **AACE International Recommended Practice No. 17R-97: Cost Estimate Classification System**. AACE International. [S.l: s.n.], 1997

_____. AACE International Recommended Practice No. 18R-97: Cost estimate classification system - as applied in engineering, procurement, and construction for the process industries. **Cost Engineering (Morgantown, West Virginia)**, p. 9, 2005.

CHUM, H. L.; JOHNSON, D. K.; BLACK, S. K. Organosolv Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis of Poplars. 2. Catalyst Effects and the Combined Severity Parameter. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 2, p. 156–162, 1990.

CONAG, A. T. et al. Predictive HHV Model for Raw and Torrefied Sugarcane Residues. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 7, p. 1929–1943, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-018-0204-2>>.

COSANPA. **TABELAS TARIFÁRIAS - Tarifa em vigor a partir de Dezembro / 2019**. Disponível em: <<http://www.cosanpa.pa.gov.br/docsdown/tarifas-2018/>>. Acesso em: 15 nov. 2020.

COSTA, D. A. L.; FILHO, E. X. F. Microbial β -mannosidases and their industrial applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 2, p. 535–547, 2018.

DA SILVA, A. S. et al. **Processo de obtenção de manana, manano-oligosacarídeos e manose**. . Brasil: [s.n.]. , 2018

DA SILVA, A. S. A. et al. Constraints and advances in high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: A critical review. **Biotechnology for Biofuels**, v. 13, n. 1, p. 1–28, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13068-020-01697-w>>.

DAI, Y. et al. Recent advances in the applications and biotechnological production of mannitol. **Journal of Functional Foods**, v. 36, p. 404–409, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2017.07.022>>.

DAMHUS, T.; KAASGAARD, S.; OLSEN, H. S. **Enzymes at work. Novozymes A/S**. [S.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.novozymes.com/en/-/media/Novozymes/en/about-us/brochures/Documents/Enzymes_at_work.pdf?la=en>. , 2013

DÁVILA, J. A.; ROSENBERG, M.; CARDONA, C. A. A biorefinery for efficient processing and utilization of spent pulp of Colombian Andes Berry (*Rubus glaucus* Benth.): Experimental, techno-economic and environmental assessment. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 227–236, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.050>>.

DE JONG, E. et al. **Bio-based Chemicals. Value Added Products from Biorefineries. IEA Bioenergy | Task 42 Biorefinery**. [S.l: s.n.], 2012.

DEMIRBAŞ, A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 2, p. 183–188, 2001.

DI NARDO, A. **PROCESS FOR PRODUCING A COFFEE EXTRACT**. . [S.l: s.n.]. , 1965

DO NASCIMENTO, K. P. et al. Canais Reversos dos Resíduos da Produção de Polpa de Açaí na Cidade de Castanhal-PA: Uma abordagem orientada por processos Reverse Channel of Açaí Pulp Production 's Waste in the City of Castanhal-PA : An approach guide by processes. 2017, [S.l: s.n.], 2017.

DO NASCIMENTO, R. J. S. et al. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 2, p. 498–502, 2008.

DO NASCIMENTO, W.; CICERO, S. M.; NOVEMBRE, A. D. da L. C. Conservação de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Sementes**, v.

32, n. 1, p. 24–33, 2010.

DO NASCIMENTO, W.; MORAES, M. Fungos associados a sementes de açaí: Efeito da temperatura e do teor de água das sementes durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 33, n. 3, p. 415–425, 2011.

DOMENICI, L. et al. D-mannose: a promising support for acute urinary tract infections in women. A pilot study. **European review for medical and pharmacological sciences**, v. 20, n. 13, p. 2920–2925, 2016.

DÜSTERHÖFT, E. -M; VORAGEN, A. G. J.; ENGELS, F. M. Non-starch polysaccharides from sunflower (*Helianthus annuus*) meal and palm kernel (*Elaeis guineensis*) meal—preparation of cell wall material and extraction of polysaccharide fractions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 55, n. 3, p. 411–422, 1991.

ECHEMI. **China D-(+)-Mannose Export Data**. Disponível em: <https://www.echemi.com/products/pid_Seven25893-d-mannose.html#export>. Acesso em: 20 out. 2020.

ELANDER, R. T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. **Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals**, p. 417–450, 2013.

ENNELIN, A. et al. **Method for the recovery of sugars**. . Estados Unidos: [s.n.], 2003

_____. **Method for the recovery of sugars**. . Estados Unidos: [s.n.], 2004

FAN, S. P. et al. High yield production of sugars from deproteinated palm kernel cake under microwave irradiation via dilute sulfuric acid hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 69–78, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.055>>.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 1139–1147, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.093>>.

FERREIRA-LEITÃO, V. et al. Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65–76, 2010.

FIORAVANTI, C. **Açaí, do pé para o lanche**. **Pesquisa FAPESP**. Belém: [s.n.], 2013.

FULGER, C. V. et al. **Production of a mannan oligomer hydrolysate**. . USA: [s.n.], 1985

GALBE, M.; ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, n. 6, p. 618–628, 2002.

GLOBO. Olarias do Amazonas investem em tecnologia para reduzir custos. **Pequenas Empresas & Grandes Negócios**, 13 jun. 2010. Disponível em: <<http://pegntv.globo.com/Jornalismo/PEGN/0,,MUL1599585-17958,00-OLARIAS+DO+AMAZONAS+INVESTEM+EM+TECNOLOGIA+PARA+REDUZIR+CUSTOS.html#>>>.

GONG, X. et al. Solubility of xylose, mannose, maltose monohydrate, and trehalose dihydrate in ethanol-water solutions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 11, p. 3264–3269, 2012.

GONZÁLEZ, A. A. et al. Potential of the amazonian exotic fruit for biorefineries: The *Theobroma bicolor* (Makambo) case. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 58–67, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.015>>.

GRAND VIEW RESEARCH. **Polyphenols Market**. . [S.l: s.n.], 2019.

HARRIS GROUP INC. **Acid Hydrolysis Reactors Batch System. Report 99-10600/18**. Seattle, WA: [s.n.], 2001a.

_____. **Continuous Acid Hydrolysis Reactor. Report 99-10600/17**. Seattle, WA: [s.n.], 2001b.

HARRIS, J. F. et al. **Two-Stage, Dilute Sulfuric Acid Hydrolysis of Wood: An Investigation of Fundamentals. Symposium Papers - Energy from Biomass and Wastes**. Madison, WI: [s.n.], 1985.

HEINRICH, M.; DHANJI, T.; CASSELMAN, I. Aai (*Euterpe oleracea* Mart.) - A phytochemical and pharmacological assessment of the species' health claims. **Phytochemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 10–21, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phytol.2010.11.005>>.

HOLTZAPPLE, M. T. Hemicelluloses. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**, p. 3060–3071, 2003.

HONG, S. et al. **Preparation process of D-mannose**. . [S.l: s.n.], 2012

HU, X. et al. d-Mannose: Properties, Production, and Applications: An Overview. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 4, p. 773–785, 2016.

HUGOT, E. **Handbook of Cane Sugar Engineering**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1986.

HUMBIRD, D. et al. **Process design and economics for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. Technical Report NREL/TP-5100-51400**. Golden, Colorado: [s.n.], 2011. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/51400.pdf%5Cnpapers2://publication/uuid/49A5007E-9A58-4E2B-AB4E-4A4428F6EA66>>.

INTERNATIONAL FINANCE CORPORATION. **Converting Biomass to Energy: A Guide for Developers and Investors. International Finance Corporation**. [S.l: s.n.], 2017. Disponível em: <https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/7a1813bc-b6e8-4139-a7fc-cee8c5c61f64/BioMass_report_06+2017.pdf?MOD=AJPERES>.

ITAI, Y. et al. Numerical and experimental assessment of a downdraft gasifier for electric power in Amazon using açai seed (*Euterpe oleracea* Mart.) as a fuel. **Renewable Energy**, v. 66, p. 662–669, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.007>>.

JENKINS, S. **2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average**. Disponível em: <<https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>>. Acesso em: 15 nov. 2020.

JONES, J. L.; SEMRAU, K. T. Wood hydrolysis for ethanol production - previous experience and the economics of selected processes. **Biomass**, v. 5, n. 2, p. 109–135, 1984.

JORNAL CANA. Quanto custa o bagaço? **Jornal Cana**, 30 maio 2019. Disponível em: <<https://jornalcana.com.br/quanto-custa-o-bagaco-confira-aqui/>>.

JUNG, Y. H.; KIM, K. H. **Acidic Pretreatment**. [S.l.]: Elsevier B.V., 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800080-9.00003-7>>.

JUNQUEIRA, T. et al. **Sugarcane Biomass Composition for the Industrial Simulations in the Virtual Sugarcane Biorefinery (Vsb)**. . Campinas: [s.n.]. Disponível em: <www.bioetanol.org.br>. , 2015

KASSING, M. et al. A new approach for process development of plant-based extraction processes. **Chemical Engineering and Technology**, v. 33, n. 3, p. 377–387, 2010.

KENNEY, K. . et al. **Feedstock Supply System Design and Economics for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels. Conversion Pathway: Biological Conversion of Sugars to Hydrocarbons**. . Idaho Falls, Idaho: [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://www.inl.gov>>.

KENNY, J. S.; FERNANDES, J.; LECLERC, V. **Coffee treatment method**. . [S.l.: s.n.]. , 2010

KNUDSEN, K. E. B. Carbohydrate and lignin contents of plant materials used in animal feeding. **Animal Feed Science and Technology**, v. 67, n. 4, p. 319–338, 1997.

KOVACS-NOLAN, J. et al. β -1,4-mannobiose stimulates innate immune responses and induces TLR4-dependent activation of mouse macrophages but reduces severity of inflammation during endotoxemia in mice¹⁻³. **Journal of Nutrition**, v. 143, n. 3, p. 384–391, 2013.

KRANJČEC, B.; PAPEŠ, D.; ALTARAC, S. D-mannose powder for prophylaxis of recurrent urinary tract infections in women: A randomized clinical trial. **World Journal of Urology**, v. 32, n. 1, p. 79–84, 2014.

LAM, P. S. et al. Bulk density of wet and dry wheat straw and switchgrass particles. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 24, n. 3, p. 351–358, 2008.

LEE, Y. Y.; IYER, P.; TORGET, R. W. Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. In: TSAO, G. T. (Org.). . **Adv. Biochem. Eng. / Biotechnol.** [S.l.]: Springer, 1999. v. 65. .

LIMA, A. C. P. de et al. Physicochemical characterization of residual biomass (seed and fiber) from açai (*Euterpe oleracea*) processing and assessment of the potential for energy production and bioproducts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2019.

LUCZYNSKI, M. **Estudo da viabilidade econômica para a utilização da semente *Euterpe oleracea* Mart. (açai) do açai como recurso energético**. 2008. 177 f. Universidade Federal do Pará, 2008.

LYND, L. R. et al. Strategic Biorefinery Analysis: Analysis of Biorefineries.

Subcontract Report NREL/SR-510-35578, n. October, p. 40, 2005. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy06osti/35578.pdf>>.

MARKETS AND MARKETS. **Proanthocyanidins Market by Source (Cranberry, Grape Seed, and Pine Bark), Application (Pharmaceuticals & Dietary Supplements, Personal Care & Cosmetics, and Functional Food & Beverages), Type (Type A and Type B), and Region - Global Forecast to 2025**. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/proanthocyanidins-market-61943557.html>>. Acesso em: 29 nov. 2020.

MARTINS, G. R. et al. Chemical characterization, antioxidant and antimicrobial activities of açai seed (*Euterpe oleracea* Mart.) extracts containing A- and B-type procyanidins. **Lwt**, v. 132, p. 109830, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109830>>.

MCMILLAN, J. D. **Processes for Pretreating Lignocellulosic Biomass: A Review**. . Colorado: [s.n.], 1992.

MEIER, H.; REID, J. S. G. Reserve Polysaccharides Other Than Starch in Higher Plants. In: LOEWUS, F. .; TANNER, W. (Org.). . **Plant Carbohydrates I. Encycl. Plant Physiol.** (New Serie ed. [S.I.]: Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1982. v. 13A. p. 418–471.

MIGUEZ, I. S. **Caracterização composicional da semente de açai (Euterpe oleracea) e seu processamento para obtenção de manose**. 2020. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA. **Nomenclatura Comum do Mercosul - NCM**. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/negociacoes-internacionais/206-assuntos/categ-comercio-exterior/sgp-sistema-geral-de-preferencias/1799-sgp-nomenclatura-comum-do-mercosul-ncm#:~:text=O Sistema Harmonizado de Designação,de códigos e respectivas des>>.

MISHRA, D. K.; HWANG, J. S. Selective hydrogenation of d-mannose to d-mannitol using NiO-modified TiO₂ (NiO-TiO₂) supported ruthenium catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 13–19, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.042>>.

MITCHELL, A. E.; ROBERTSON, D.; KOH, E. Optimizing the Extraction of Procyanidins Oligomers through Decamer. **Nutrition & Food Science International Journal**, v. 4, n. 3, p. 1–7, 2017.

MONRAD, J. K. et al. Subcritical solvent extraction of procyanidins from dried red grape pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 7, p. 4014–4021, 2010.

MONTEIRO, A. F. et al. High concentration and yield production of mannose from açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds via mannanase-catalyzed hydrolysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. . Campina Grande, PB: [s.n.], 2010.

MOSENTHIN, R. et al. Effect of the desolventizing/toasting process on chemical composition and protein quality of rapeseed meal. **Journal of Animal Science and**

Biotechnology, v. 7, n. 1, p. 1–12, 2016. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1186/s40104-016-0095-7>>.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

NATTORP, A. et al. Model for random hydrolysis and end degradation of linear polysaccharides: Application to the thermal treatment of mannan in solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 8, p. 2919–2926, 1999.

NEGRÃO, A. G. et al. MAPEAMENTO DO DESCARTE IRREGULAR DO CAROÇO DO AÇAÍ NO BAIRRO DO JURUNAS DO MUNICÍPIO DE BELÉM/PA. 2019, [S.l: s.n.], 2019.

NGUYEN, Q. A. et al. Two-stage dilute-acid pretreatment of softwoods. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 84–86, p. 561–576, 2000.

NOGUEIRA, A. K. M.; DE SANTANA, A. C.; GARCIA, W. S. A dinâmica do mercado de açaí fruto no Estado do Pará: De 1994 a 2009. **Revista Ceres**, v. 60, n. 3, p. 324–331, 2013.

OLIVEIRA, C. A. N. de et al. Informação nutricional e vida útil de um mix artesanal de açaí (*Euterpe oleracea martius*). **Tópicos em Ciências e Tecnol. Aliment. Result. Pesqui. Acadêmicas - vol. 3**. São Paulo: Blucher, 2017. p. 241–258. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/9788580392722-10>>.

OLIVEIRA, L. P. de. **Programa de Desenvolvimento da Cadeia Produtiva do Açaí no Estado do Pará - PROAÇAÍ – PA**. . Belém: [s.n.], 2016.

OLIVEIRA, J. et al. Evaluation of alkaline delignification (NaOH) of Açaí seeds (*euterpe oleracea*) treated with H₂so₄ dilute and effect on enzymatic hydrolysis. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 499–504, 2015.

OROSKAR, A. R. et al. **Mannose Production From Palm Kernel Mealusing Simulated Moving Bed Separation**. . United States: [s.n.], 2015

OVEREND, R. P.; CHORNET, E. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 321, n. 1561, p. 523–536, 1987.

PALHETA, Nelho. Produtores se unem para criar associação e fortalecer produção do açaí. **Rede Pará**, Pará, 4 jun. 2019. Disponível em:
<<https://redepara.com.br/n/197474>>.

PAULA, L. E. de R. e; TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **CERNE**, v. 17, n. 2, p. 237–246, 2011.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. [S.l: s.n.], 1997. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed027p533.1>>.

PESSOA, J. D. C. et al. Characterization of Açaí (*E. oleracea*) Fruits and its Processing Residues. v. 53, n. December, p. 1451–1460, 2010.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design and Economics for Chemical**

Engineers. 4. ed. [S.I.]: McGraw-Hill, 1994.

PRAJAPATI, V. D. et al. Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 60, p. 83–92, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.017>>.

QUINTERO, J. A.; MONCADA, J.; CARDONA, C. A. Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: A process simulation approach. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 300–307, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.048>>.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696–703, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>>.

RENTIZELAS, A. A. Biomass storage. In: HOLM-NIELSEN, J. B.; EHIMEN, E. A. (Org.). **Biomass Supply Chain. Bioenergy Biorefining**. [S.I.]: Woodhead Publishing, 2016. p. 127–146. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-366-9.00006-X>>.

ROBERTS, J. S.; KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 4, p. 460–465, 2008.

RODRIGUES, R. B. et al. Total oxidant scavenging capacity of Euterpe oleracea Mart. (açai) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 4162–4167, 2006.

RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, U. F. et al. **Evaluation of agroindustrial residues as substrates for cellulolytic enzymes production under solid state fermentation. Encontro da sociedade brasileira de pesquisa em materiais - SBPMat**. Guarujá: [s.n.]. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/87461/1/proci-08.00072.PDF>>. , 2008

ROPIAK, H. M.; RAMSAY, A.; MUELLER-HARVEY, I. Condensed tannins in extracts from European medicinal plants and herbal products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 121, p. 225–231, 2016.

RUNGRASSAMEE, W. et al. Mannooligosaccharides from copra meal improves survival of the Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) after exposure to *Vibrio harveyi*. **Aquaculture**, v. 434, p. 403–410, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaculture.2014.08.032>>.

SAARI, P. **Industrial Scale Separation of Chromatographic Biomass Compounds from Valuable Hydrolysates and Side Streams**. 2011. Aalto University, 2011.

SAARI, P.; HURME, M. Process Synthesis Principles in the Chromatographic Separation of Sugars from Biomass Hydrolysates. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 2, p. 282–288, 2011.

SADHUKHAN, J.; NG, K. S.; HERNANDEZ, E. M. **Biorefineries and chemical processes: design, integration and sustainability analysis**. 1. ed. New Delhi: John Wiley & Sons Ltd, 2014.

SANDOVAL, M. H. L.; CAIXETA, C. M.; RIBEIRO, N. M. Avaliação in vivo e in vitro da eficácia de um produto com associação de vitamina C, ácido hialurônico fragmentado e manose na prevenção do envelhecimento cutâneo. **Surgical and Cosmetic Dermatology**, v. 7, n. 1, p. 37–44, 2015.

SANTOS, Kleberon. Do concreto à biomassa - O reaproveitamento do caroço do açaí. **Diário Online do Pará**, Belém, 10 jun. 2019.

SARAVACOS, G.; KOSTAROPOULOS, A. E. **Handbook of Food Processing Equipment**. Second Ed. ed. Athens, Greece: Springer International Publishing AG Switzerland, 2016.

SASKA, M.; CHEN, F. **Process for the Separation of sugars**. . United States: [s.n.], 2002

SAVILLE, B. A.; GRIFFIN, W. M.; MACLEAN, H. L. Ethanol Production Technologies in the US: Status and Future Developments. **Glob. Bioethanol Evol. Risks, Uncertainties**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2016. p. 163–180.

SCHAUSS, A. G. **Advances in the study of the health benefits and mechanisms of action of the pulp and seed of the Amazonian palm fruit, Euterpe oleracea Mart., known as “Açaí”**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802972-5.00010-X>>.

SCHUMACHER, H. O. **Process and apparatus for desolventizing flaky or granular vegetable residue material obtained in the extraction with organic solvents**. . [S.l: s.n.], 1986

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SEBRAE. **Boletim: Produção Nacional de Açaí**. . [S.l: s.n.], 2015. Disponível em: <http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/64153228c3c444bcdb587b6b501fa076/%24File/5827.pdf%0Awww.sebrae.com.br>.

_____. **Produção de biojoias, IDEIAS DE NEGÓCIOS SUSTENTÁVEIS**. . [S.l: s.n.], 2012.

SELVAMUTHUKUMARAN, M.; SHI, J. Recent advances in extraction of antioxidants from plant by-products processing industries. **Food Quality and Safety**, v. 1, n. 1, p. 61–81, 2017.

SHEKIRO, J. et al. Characterization of pilot-scale dilute acid pretreatment performance using deacetylated corn stover. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2014.

SHERRARD, E. C.; KRESSMAN, F. W. Review of Processes in The United States Prior To World War II. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY**, v. 37, n. 1, 1945.

SHOFINITA, D.; LANGRISH, T. A. G. Spray drying of orange peel extracts: Yield, total phenolic content, and economic evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 139, p. 31–42, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.03.028>>.

SIEVERS, D. A. et al. Online residence time distribution measurement of

thermochemical biomass pretreatment reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 140, p. 330–336, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.10.031>>.

SIEVERS, D. A.; STICKEL, J. J. Modeling residence-time distribution in horizontal screw hydrolysis reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 175, n. October, p. 396–404, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.10.012>>.

SIEVERS, D. A.; TAO, L.; SCHELL, D. J. Performance and techno-economic assessment of several solid-liquid separation technologies for processing dilute-acid pretreated corn stover. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 291–296, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.113>>.

SINGH, S.; SINGH, G.; ARYA, S. K. Mannans: An overview of properties and application in food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 79–95, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.130>>.

SLUITER, A. et al. **Determination of Extractives in Biomass. Technical Report NREL/TP-510-42619**. Golden, Colorado: [s.n.], 2008.

_____. **NREL/TP-510-42618 analytical procedure - Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP)**. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>>. , 2012

SOLIMÕES, R. N. do A. Carço de açaí é alternativa para artesanato no Alto Solimões. [s.d.].

SPRING, P. et al. A review of 733 published trials on Bio-Mos®, a mannan oligosaccharide, and Actigen®, a second generation mannanose rich fraction, on farm and companion animals. **Journal of Applied Animal Nutrition**, v. 3, p. 1–11, 2015.

STAHL, H. D. et al. **A process for hydrolyzing a partially extracted roasted and ground coffee**. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf>>. , 1993

STICKEL, J. J. et al. Continuous enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass in a membrane-reactor system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 8, p. 2181–2190, 2017.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials: A Review. **BioResources**, v. 2, n. 3, p. 472–499, 2007.

TAKANASHI, K. et al. Epicatechin oligomers longer than trimers have anti-cancer activities, but not the catechin counterparts. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-08059-x>>.

TANABE, M.; KANDA, T.; YANAGIDA, A. **Unripe apple polyphenol mixture; process for production of unripe Rosaceae fruit polyphenol mixtures**. . Japan: [s.n.]. , 2002

TAPPI. **T 203 cm-99 Alpha- , beta- and gamma-cellulose in pulp**. . Atlanta, GA, USA: [s.n.]. , 1999

TAŞERI, L. et al. Effects of open air and solar drying on the nutritional quality of seed

oil, seeds and skins from Muscat Hamburg grapes. **Grasas y Aceites**, v. 69, n. 4, p. 1–8, 2018.

TEIXEIRA, L. B. et al. **Processos de Compostagem Usando Resíduos das Agroindústrias de Açaí e de Palmito do Açaizeiro**. . [S.l: s.n.], 2005.

TORGET, R. W.; KIM, J. S.; LEE, Y. Y. Fundamental aspects of dilute acid hydrolysis/fractionation kinetics of hardwood carbohydrates. 1. Cellulose hydrolysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 2817–2825, 2000.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Efficacy for urinary tract infection and use for treatment of rare diseases boosts d-mannose market**.

TRIPATHI, N. et al. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. **npj Climate and Atmospheric Science**, v. 2, n. 1, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41612-019-0093-5>>.

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 5. ed. [S.l.]: Pearson Education, Inc., 2018.

VESSIA, Ø. **Biofuels from lignocellulosic material**. NTNU. Trondheim: [s.n.], 2005. Disponível em: <http://www.adktroutguide.com/files/2005_-_Norway_Biofuels_from_lignocellulosic_material.pdf>.

VIGNESH, S. V. et al. Optimal strategies for transitions in simulated moving bed chromatography. **Computers and Chemical Engineering**, v. 84, p. 83–95, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.08.004>>.

WAKSMAN, S. A.; STEVENS, K. R. A System of Proximate Chemical Analysis of Plant Materials. **Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition**, v. 2, n. 2, p. 167–173, 1930.

WALAS, S. M. **Chemical Process Equipment Selection and Design**. 1. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1990.

WANG, N.-H. L.; XIE, Y.; HO, N. **Novel Simulated Moving Bed Technologies for Isolation of Sugars from Biomass Hydrolyzate**. . [S.l: s.n.], 2003. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/828174>>.

WANG, W. et al. Effect of mechanical disruption on the effectiveness of three reactors used for dilute acid pretreatment of corn stover Part 1: Chemical and physical substrate analysis. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 1, 2014.

WIEGAND, J. Falling-film evaporators and their applications in the food industry. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 21, n. 12, p. 351–358, 1971.

WOLFROM, M. L.; LAVER, M. L.; PATIN, D. L. Carbohydrates of the Coffee Bean. II. Isolation and Characterization of a Mannan. **Journal of Organic Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 4533–4535, 1961.

WOODS, D. R. **Rules of Thumb in Engineering Practice**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. v. 53.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. **Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components**. . Golden, Colorado: [s.n.], 1996.

WU, H.; ZHANG, W.; MU, W. Recent studies on the biological production of D-mannose. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 21–22, p. 8753–8761, 2019.

WYCOFF, W. et al. Chemical and nutritional analysis of seeds from purple and white açai (Euterpe oleracea Mart.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 41, p. 181–187, 2015.

YAMABHAI, M. et al. Mannan biotechnology: From biofuels to health. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 36, n. 1, p. 32–42, 2016.

YOKOMIZO, F.; KADOTA, T. **Method for producing meal containing mannose**. . [S.l: s.n.]. , 2001

YOKOTA, K. et al. Analysis of A-type and B-type highly polymeric proanthocyanidins and their biological activities as nutraceuticals. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–8, 2013.

ZAUBA. **Analysis of Export of: mannose**. Disponível em: <<https://www.zauba.com/exportanalysis-mannose/hs-code-2940-report.html>>. Acesso em: 16 nov. 2020a.

_____. **Analysis of Import of: mannose**. Disponível em: <<https://www.zauba.com/importanalysis-mannose/hs-code-2940-report.html>>. Acesso em: 16 nov. 2020b.

_____. **Analysis of Import of: mannose syrup**. Disponível em: <<https://www.zauba.com/importanalysis-mannose+syrup-report.html>>. Acesso em: 16 nov. 2020c.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, n. 3, p. 51–68, 2009.

APÊNDICE A – FLUXOGRAMAS DE PROCESSO

A1.1 – S-200: Extração de Fenóis

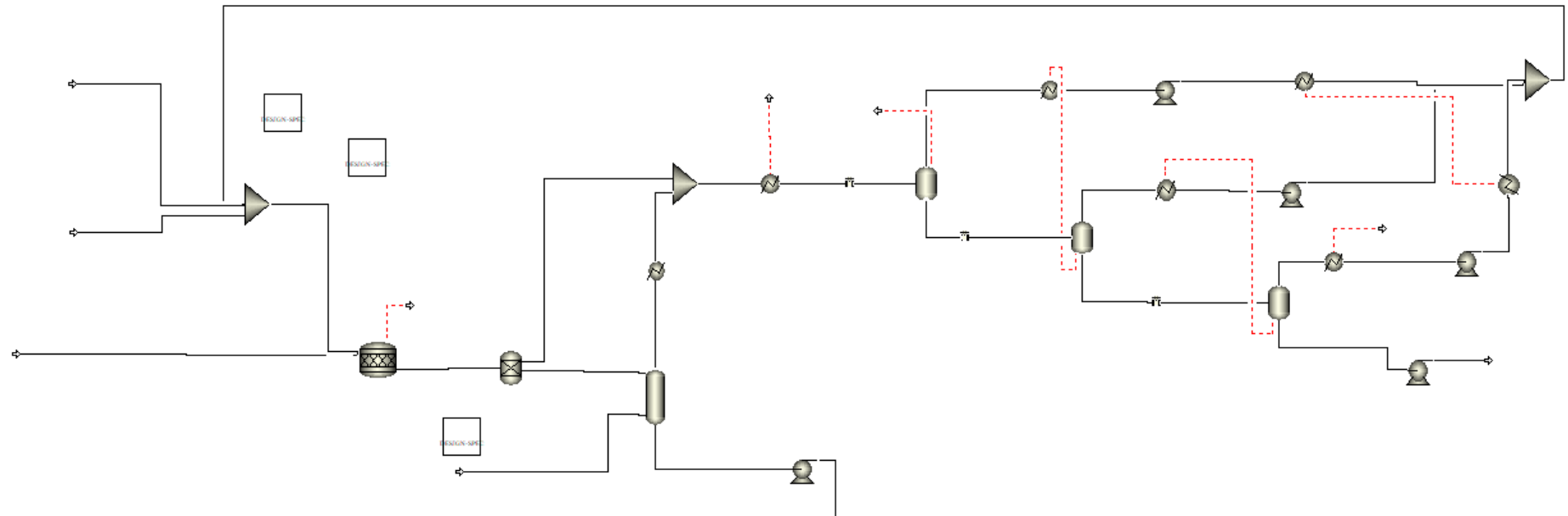


Figura 28. Fluxograma da seção de extração de fenóis

A1.2 – S-300: Hidrólise Ácida

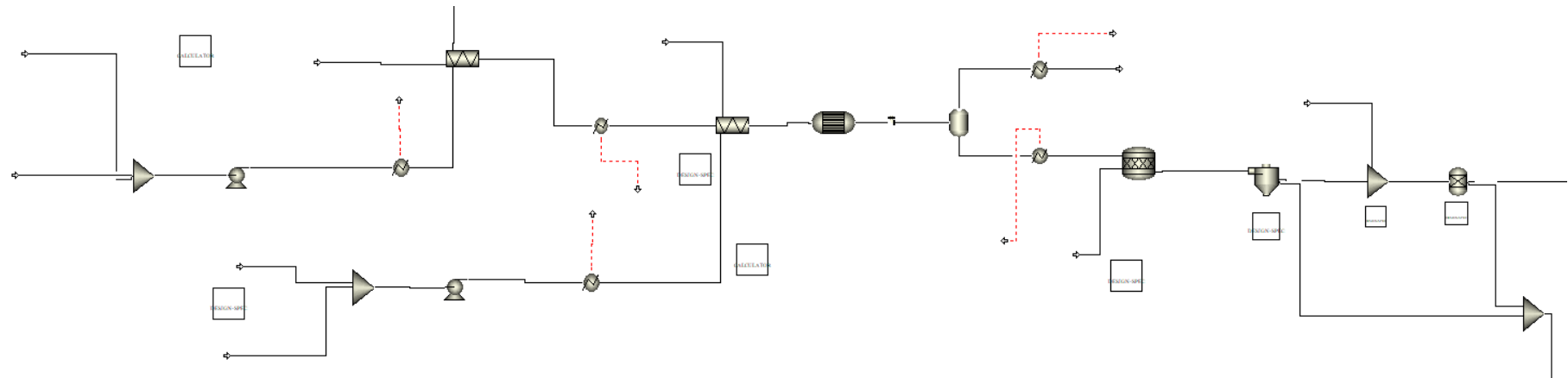


Figura 29. Fluxograma da seção de hidrólise ácida

A1.3 – S-400: Hidrólise Enzimática

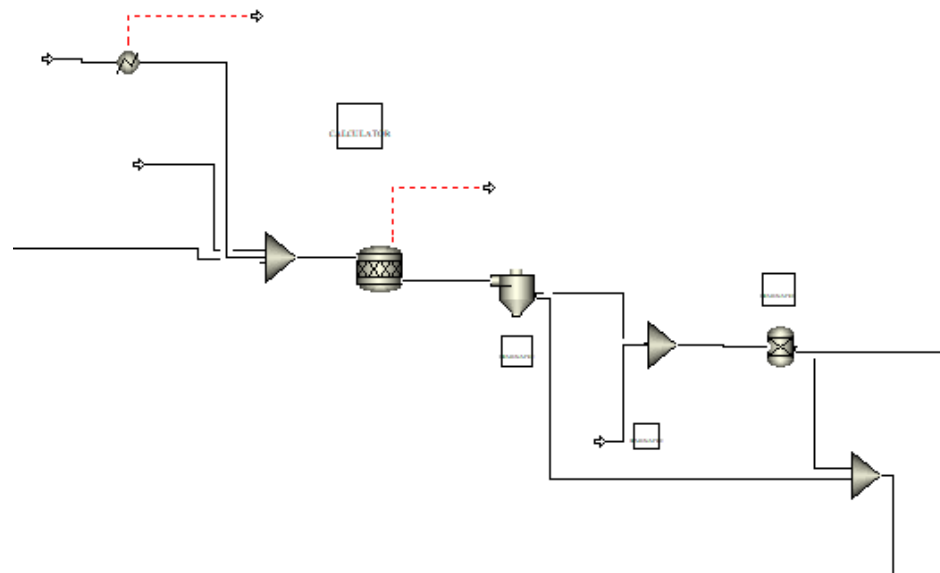


Figura 30. Fluxograma da seção de hidrólise enzimática

A1.4 – S-500: Purificação e Concentração

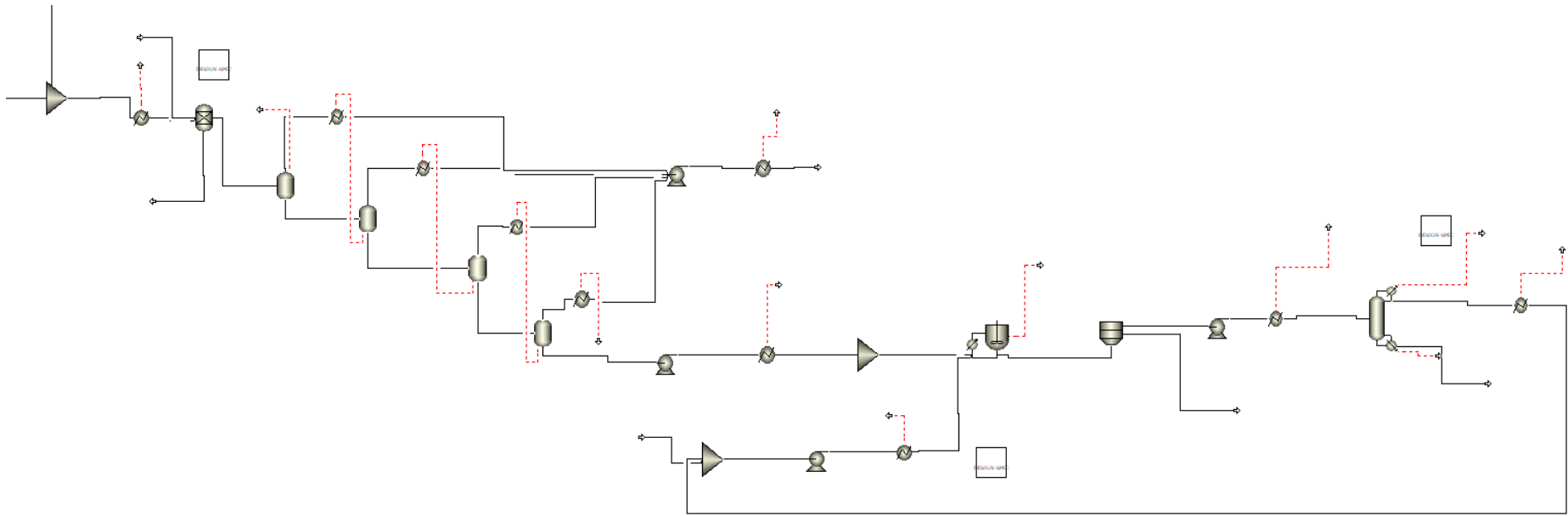


Figura 31. Fluxograma da seção de purificação e concentração

A1.5 – S-600: Co-geração

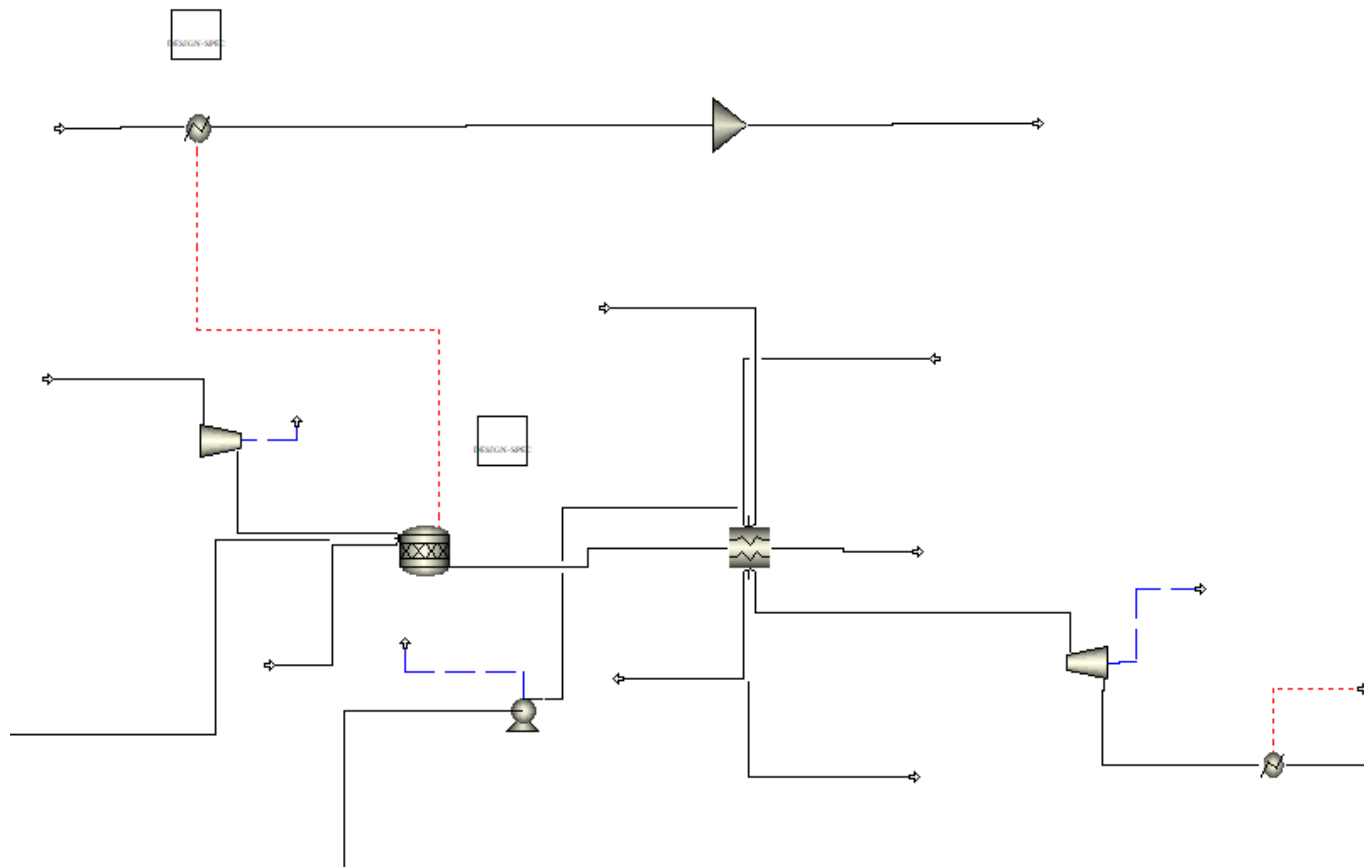


Figura 32. Fluxograma da seção de co-geração