



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA
AFRO-BRASILEIRA**

**INSTITUTO DE ENGENHARIAS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE**

DAYANA NASCIMENTO DARI

**SÍNTESE DE CATALISADOR METÁLICO SUPORTADO EM BORRA DE
CAFÉ PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR HIDRÓLISE DE
BOROHIDRETO DE SÓDIO EM SISTEMA ALIMENTADO POR ENERGIA
SOLAR**

REDENÇÃO – CE

2025

DAYANA NASCIMENTO DARI

**SÍNTESE DE CATALISADOR METÁLICO SUPORTADO EM BORRA DE
CAFÉ PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR HIDRÓLISE DE
BOROHIDRETO DE SÓDIO EM SISTEMA ALIMENTADO POR ENERGIA
SOLAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, do Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável, da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos

REDENÇÃO – CE

2025

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Dari, Dayana Nascimento.

D217s

Síntese de Catalisador Metálico Suportado em Borra de Café para Geração de Hidrogênio por Hidrólise de Borohidreto de Sódio em Sistema Alimentado por Energia Solar / Dayana Nascimento Dari. - Redenção, 2025.

0f: il.

Dissertação - Curso de Mestrado Acadêmico em Energia e Ambiente, Programa De Pós-graduação Em Energia E Ambiente, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2025.

Orientador: Prf. Dr. Jose Cleiton Sousa dos Santos.

1. Café - Borra de café. 2. Bibliometria. 3. Produção de hidrogênio. 4. Catalisador metálico. 5. Método Taguchi. I. Título

CE/UF/BSCA

CDD 633.73

DAYANA NASCIMENTO DARI

**SÍNTESE DE CATALISADOR METÁLICO SUPORTADO EM BORRA DE
CAFÉ PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR HIDRÓLISE DE
BOROHIDRETO DE SÓDIO EM SISTEMA ALIMENTADO POR ENERGIA
SOLAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, do Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável, da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia e Ambiente.

Aprovada em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos
Universidade da Integração da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)
(Orientador)

(Nome do avaliador)
(Nome da instituição do avaliador) (Sigla da instituição)

(Nome do avaliador)
(Nome da instituição do avaliador) (Sigla da instituição)

(Nome do avaliador)
(Nome da instituição do avaliador) (Sigla da instituição)

(Nome do avaliador)
(Nome da instituição do avaliador) (Sigla da instituição)

*A Deus, e a minha família:
especialmente meus pais Salete Dari e
Ribamar Dari, e à espiritualidade
amiga.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela constante assistência dada a mim ao longo do desenvolvimento deste trabalho bem como o fortalecimento em mais uma caminhada formativa. Foi uma caminhada desafiadora à princípio voltar ao ritmo acadêmico após quase cinco anos da graduação em Química. Em meus dias de dificuldade eu Lhe rogava ajuda e sentia Seu sopro de esclarecimento. Sempre que precisei de ajuda em qualquer situação, Ele sempre me enviou “mãos amigas” a meu favor.

A toda a minha família, especialmente aos meus pais, Salete Dari e Ribamar Dari, por me ensinarem tantos valores nobres — entre eles, a humildade, a fé no futuro, a gentileza, coragem e a persistência — e, sobretudo, por sempre me incentivarem a continuar estudando, seguir em frente e ser forte nos momentos difíceis. Fui criada em uma comunidade rural de Guassi, em Redenção (CE), por pais agricultores dedicados que acreditaram em mim e viam naquela menina franzina a realização de um sonho: ter "estudo alto", se formar e trabalhar com caneta e papel. Hoje, minha mãe vê emocionada a filha virar “mestra”, vivendo o que um dia parecia tão distante... São, e sempre serão, minhas maiores inspirações na vida.

Aos meus colegas do mestrado, especialmente Isabelly de Freitas e Izaias Aires, pela imensa parceria na pesquisa, com quem formei uma equipe de sucesso, estudando, planejando, realizando testes e trabalhando juntos para construir os alicerces desta pesquisa. Agradeço aos demais amigos do Grupo de Pesquisa GENES e aos técnicos dos laboratórios do IEDS, especialmente o técnico Rafael Silva pela contribuição na pesquisa. A todos meus agradecimentos especiais pela disponibilidade de tempo e partilha de conhecimentos científicos que tanto me ajudaram em processos técnicos relacionados à pesquisa científica.

Aos voluntários de Iniciação Científica (IC's) do GENES Lidya da Silva e Mairton Jr. pela imensa dedicação ao acompanharem os experimentos da pesquisa nos laboratórios. Sempre atentos aos processos a serem realizados no laboratório e interessados em cada etapa do projeto. Sou imensamente grata pela ajuda e pelo apoio incansável.

Ao meu orientador, prof. Dr. José Cleiton dos Santos, pela imediata aceitação em me orientar no mestrado, pela constante disposição, paciência e prontidão em esclarecer minhas dúvidas ao longo de toda a pesquisa. Sou imensamente grata pelas oportunidades concedidas e, se hoje me considero uma pesquisadora um pouco melhor, devo isso à sua

dedicada e generosa orientação. Agradeço, com carinho, também pela amizade e por sempre acreditar que seus orientandos podem alçar voos mais altos. Nunca esquecerei suas palavras de encorajamento — “nós podemos” e “vida que segue” — que me inspiraram a persistir mesmo diante dos desafios.

Às instituições acadêmicas UFC, UECE e UFRN que realizaram as análises de caracterização dos materiais desta pesquisa.

Ao Grupo de Pesquisa PGERC, pela gentil colaboração ao ceder a foto aérea da usina solar do campus das Auroras, da Unilab.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGEA), ao qual tive a honra de pertencer, pela formação sólida e pelas oportunidades de crescimento acadêmico bem como profissional conquistadas aos longos destes 24 meses de mestrado.

Às agências de fomento FUNCAP e CAPES pelo suporte financeiro essencial para a realização de toda a pesquisa.

À banca examinadora meus mais sinceros agradecimentos.

A todos que fizeram parte de minha trajetória acadêmica e contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Sem o passo inicial, ninguém vence as distâncias”

Joanna de Ângelis

RESUMO

O duplo pano de fundo da demanda crescente por energia e as mudanças climáticas tem levantado intensas preocupações com relação à utilização de energias fósseis. Alternativas energéticas vêm sendo estudadas e testadas no mundo. Organizado em capítulos, o presente trabalho reporta e explora as potencialidades da biomassa da borra de café (SCG) para a produção de hidrogênio considerado um vetor energético potencial para a descarbonização. O capítulo inicial apresenta o conteúdo geral abordado em todo o trabalho, incluindo os objetivos gerais e específicos do estudo investigativo do uso de SCG para suporte a catalisador metálico aplicado a reação de geração de H₂. A análise bibliométrica reportada no segundo capítulo mapeou os principais avanços dos últimos 10 anos no uso do SCG para produção de bioenergias e conversão de bioprodutos de alto valor agregado. Sob a óptica de biorrefinarias de SCG, o mapeamento bibliométrico direcionou para biochar, biogás e biohidrogênio, extração de bioativos, materiais geopoliméricos para construção civil e materiais carbonáceos para suportes de catalisadores, em alternativas aos materiais derivados do petróleo. O estudo experimental no terceiro capítulo, relatou a utilização de SCG desengordurada como suporte para um catalisador à base de níquel, aplicado na hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH₄). A reação foi otimizada por meio do método Taguchi, obtendo-se, nas melhores condições experimentais, de 45 minutos, utilizando 30 mg de biocatalisador, solução de NaBH₄ a 5% (m/v) e temperatura de 60 °C, com uma taxa máxima de geração H₂ de 710 mL H₂ min⁻¹ g⁻¹, com energia de ativação calculada em 30,15 kJ mol⁻¹. Tanto a síntese do catalisador quanto sua aplicação ocorreram com eletricidade gerada por uma miniusina solar, evidenciando o uso integral de energia limpa no processo. Por fim, o quarto capítulo apresenta as conclusões do estudo, que reforçam o elevado potencial de valorização da SCG como resíduo lignocelulósico abundante e subutilizado. Embora haja avanços significativos no campo da recuperação energética via biorrefinarias, sua aplicação em escala industrial ainda é incipiente. Assim, ampliar o aproveitamento da SCG pode representar um importante passo em direção à bioeconomia circular, à redução do desperdício e à promoção de soluções energéticas mais sustentáveis.

Palavras-chave: Borra de café gasta. Bibliometria. Produção de hidrogênio. Catalisador metálico. Método Taguch.

ABSTRACT

The dual backdrop of increasing energy demand and climate change has raised intense concerns regarding the use of fossil fuels. Alternative energy sources have been studied and tested worldwide. Organized into chapters, this work reports and explores the potential of coffee grounds (SCG) biomass for hydrogen production, considered a potential energy vector for decarbonization. The initial chapter presents the general content covered throughout the work, including the general and specific objectives of the investigative study of using SCG to support a metal catalyst applied to the H₂ generation reaction. The bibliometric analysis reported in the second chapter mapped the main advances of the last 10 years in the use of SCG for bioenergy production and conversion of high-value-added bioproducts. From the perspective of SCG biorefineries, the bibliometric mapping directed to biochar, biogas and biohydrogen, extraction of bioactives, geopolymeric materials for civil construction, and carbonaceous materials for catalyst supports, as alternatives to petroleum-derived materials. The experimental study in the third chapter reported using degreased SCG as a support for a nickel-based catalyst, applied in the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH₄). The reaction was optimized using the Taguchi method, obtaining, under the best experimental conditions, 45 minutes, using 30 mg of biocatalyst, 5% (m/v) NaBH₄ solution and temperature of 60°C, with a maximum H₂ generation rate of 710 mL H₂min⁻¹g⁻¹, with activation energy calculated at 30.15 kJmol⁻¹. Both the synthesis of the catalyst and its application occurred with electricity generated by a mini solar power plant, evidencing the full use of clean energy in the process. Finally, the fourth chapter presents the conclusions of the study, which reinforce the high potential for valorization of SCG as an abundant and underutilized lignocellulosic residue. Although there have been significant advances in the field of energy recovery via biorefineries, their application on an industrial scale is still in its infancy. Therefore, expanding the use of SCG can represent an important step towards the circular bioeconomy, reducing waste and promoting more sustainable energy solutions.

Keywords: Spent coffee grounds. Bibliometrics. Hydrogen production. Metallic catalyst. Taguchi method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Preparação e consumo de café e geração de borra de café (com a composição de borra de café explicitada).	24
Figura 2. Esquematização da metodologia usada na pesquisa sobre valorização de SCGs.....	27
Figura 3. Análise bibliométrica das publicações sobre SCGs a) Distribuição quantitativa das categorias literárias; e b) Evolução quantitativa e cronológica das publicações referentes à valorização de SCGs em bioenergia e bioprodutos de alto valor. A seleção e exportação de dados foram concluídas em 31 de agosto de 2024.	29
Figura 4. Análise bibliométrica de pesquisas sobre a valorização de SCGs. a) Mapa da rede de coautoria construído no VOSviewer, dos autores mais proeminentes, selecionando os países que publicaram pelo menos cinco artigos e receberam 10 citações. b) Mapa de rede das instituições mais influentes de um total de 675 institutos, selecionando no VOSviewer os países que tiveram pelo menos cinco documentos publicados e receberam pelo menos 10 citações. c) Mapa de fluxo de colaboração entre países construído no Bibliometrix; e d) Mapa de distribuição quantitativa das publicações dos países construído no CiteSpace.	31
Figura 5. Análise bibliométrica da pesquisa sobre SCGs. Principais periódicos com maior número de publicações e citações de suas publicações, com pelo menos cinco documentos publicados e um mínimo de dez citações por documento.....	32
Figura 6. Áreas de pesquisa mais relevantes sobre o uso de borra de café usada para a produção de bioenergia e bioprodutos de alto valor.....	33
Figura 7. Análise temporal de clusters formados pelas principais palavras-chave relacionadas ao uso de borra de café para a produção de bioenergia e bioprodutos de alto valor.	33
Figura 8. Mapa temático da centralidade das palavras-chave emergentes na pesquisa de SCGs criada no bibliometrix.	35
Figura 9. Aplicações gerais de SCG para produção de biocombustíveis e bioprodutos de valor agregado.	37
Figura 10. Esquematização metodológica dos processos físicos e químicos aplicados no processamento de borra de café gasta (SCG) para a síntese do catalisador metálico a base de Ni^{2+} em suporte de borra de café desengordurada (DSCG).	58
Figura 11. Ilustração dos processos de medição volumétrica de gás H_2 por deslocamento de água em um sistema reacional, em (1) adição de água destilada, (2) Introdução de $NaBH_4$ após a água destilada (3) adição do catalisador à solução de $NaBH_4$ e (4) reação de hidrólise para produção de H_2	62
Figura 12. Usina solar de cobertura do Campus das Auroras (UNILAB).	63
Figura 13. Comportamento térmico avaliado por a) análise termogravimétrica (TGA) e b) análise de perda de massa derivada (DTGA) de amostras de borra de café pura (SCG) e catalisador metálico (Ni-DSCG).	67
Figura 14. Resultados espectrais de FTIR. a) Borra de café pura b) Borra de café modificada com solução de 15% de H_3PO_4 ; e c) Catalisador metálico de Ni^{2+} suportado em borra de café modificada com solução de 15% de H_3PO_4	69
Figura 15. Caracterização microestrutural e elementar a partir de MEV e XRF. a) Borra de café bruta b) borra de café modificada com H_3PO_4 ; e c) Biocatalisador metálico de Ni^{2+} suportado em borra de café modifica com H_3PO_4	72
Figura 16. Análises de Difração de Raios X. a) Borra de café pura b) borra de café modificada com H_3PO_4 ; e c) Biocatalisador metálico de níquel suportado em borra de café modifica com H_3PO_4	73
Figura 17. A curva de calibração para hidrogênio de 2000 a 80000 ppm (v/v).....	75
Figura 18. Cromatograma do hidrogênio gerado no reator diluído no ar atmosférico.....	75
Figura 19. Respostas S/N para cada parâmetro independente em cada nível do planejamento experimental da reação hidrolítica de borohidreto de sódio catalisada por catalisador metálico sintetizado sobre borra de café desengordurada para a geração de hidrogênio.	79
Figura 20. Gráficos de superfície de contorno para os testes de geração de hidrogênio comparando a influência do catalisador Ni-DSCG com a) tempo de reação; b) concentração de borohidreto de sódio e c) a temperatura de reação.	81

Figura 21. Diagrama de Arrhenius para a hidrólise catalítica de NaBH_4 , mostrando a relação logarítmica entre a constante de taxa $\ln k$ e a temperatura inversa $1000/T$. O diagrama revela a energia de ativação E_a e a dependência da temperatura do processo.	Erro! Indicador não definido.
Figura 22. Taxa de produção de hidrogênio via hidrólise de borohidreto de sódio Volume de gás hidrogênio (mL) gerado ao longo do tempo (min) durante a hidrólise de borohidreto de sódio na presença de Ni-DSCG, SCG puro e controle.	86
Figura 23. Estabilidade do catalisador (Ni-DSCG) avaliada ao longo de 180 dias de estocagem em recipiente fechado de baixa umidade.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Artigos mais citados nos últimos anos sobre o uso de borra de café para produção de bioenergia.	36
Tabela 2. Determinação dos níveis e parâmetros independentes do delineamento experimental L9.	65
Tabela 3. Design Experimental do Planejamento Taguchi (L9) aplicado à reação de hidrólise de borohidreto de sódio para a geração de hidrogênio.	66
Tabela 4. Planejamento experimental Taguchi L9 e os valores de sinal ruído (S/R) obtidos da reação de hidrólise de borohidreto de sódio catalisada por um catalisador metálico a base de níquel sintetizado em suporte de borra de café desengordurada Ni-DSCG.	77
Tabela 5. Ranking das variáveis aplicadas a reação de hidrólise do borohidreto de sódio catalisada por catalisador metálico para a produção de hidrogênio.	78
Tabela 6. Resultados da Análise de Variância (ANOVA) para parâmetros que afetam a reação de hidrólise para geração de hidrogênio.	80

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	17
1.1 INTRODUÇÃO	18
1.2 OBJETIVOS	20
<i>1.2.1 Objetivos Gerais</i>	<i>20</i>
<i>1.2.2 Objetivos Específicos</i>	<i>20</i>
CAPÍTULO 2	21
2.1 INTRODUÇÃO	23
2.2 METODOLOGIA	26
<i>2.2.1 Coleta dos dados</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2 Visualização dos dados</i>	<i>27</i>
2.3 Análise Bibliométrica	28
<i>2.3.1 Análise bibliométrica das publicações sobre a valorização da borra de café (SCG) nos últimos 10 anos (de 2014 a 2024)</i>	<i>28</i>
<i>2.3.2 Redes de Colaboração e Coautoria entre Autores, Instituições e Países</i>	<i>29</i>
<i>2.3.3 Áreas de Pesquisa e Análise de Periódicos</i>	<i>31</i>
<i>2.3.4 Tendências temáticas e palavras-chave</i>	<i>33</i>
<i>2.3.5 Impacto da publicação e citações</i>	<i>35</i>
2.4 VISÃO GERAL	37
2.4.1 Composição de SCG	37
<i>2.4.1.1 Propriedades químicas e físicas dos resíduos de café</i>	<i>38</i>
<i>2.4.1.2 Carboidratos</i>	<i>38</i>
<i>2.4.1.3 Compostos Nitrogenados</i>	<i>39</i>
<i>2.4.1.4 Lipídeos</i>	<i>39</i>
2.4.2 Tecnologias de extração de componentes de SCG	40
2.4.3 Valorização de SCGs em Produtos de Valor Agregado	40
2.4.4 Aplicações SCG em Engenharia	42
2.4.5 Métodos de Conversão Energética	44
2.4.6 Impactos ambientais e sustentabilidade	45
2.4.7 Aplicações de bioenergia e estudo de caso	46
2.4.8 Indicadores econômicos	47
2.4.9 Desafios e perspectivas futuras em SCG	49
2.5 CONCLUSÃO	50
CAPÍTULO 3	51
3.1 INTRODUÇÃO	53

3.2 METODOLOGIA	55
3.2.1 <i>Materiais</i>	55
3.2.2 <i>Métodos</i>	56
3.2.2.1 <i>Preparação do suporte do catalisador metálico</i>	56
3.2.2.2 <i>Preparação do catalisador metálico</i>	57
3.3 Caracterização dos materiais	58
3.3.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	58
3.3.2 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	59
3.3.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	59
3.3.4 <i>Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	59
3.3.5 <i>Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	59
3.3.6 <i>Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS)</i>	60
3.4 Caracterização do gás gerado	60
3.4.1. <i>Cromatografia Gasosa (CG)</i>	60
3.5. Configuração Experimental	61
3.5.1. <i>Consumo de Energia Solar Fotovoltaica para Alimentar o Sistema Reacional</i>	62
3.6. Estudo Cinético da Reação	64
3.6.1. <i>Determinação da taxa de geração de hidrogênio (TGH)</i>	64
3.6.2. <i>Determinação da Energia de Ativação (Ea)</i>	64
3.6.3. <i>Determinação do potencial de estocagem do catalisador</i>	64
3.7. Análise estatística dos dados experimentais	65
3.7.1. <i>Delineamento Experimental Taguchi (L9)</i>	65
3.8. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
3.8.1. <i>Caracterização de materiais</i>	67
3.8.1.1. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)/(DTGA)</i>	67
3.8.1.2. <i>Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	68
3.8.1.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	70
3.8.1.4. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	73
3.8.1.5. <i>Espectrometria por Absorção Atômica de Chama (FAAS)</i>	74
3.8.1.6. <i>Análise de Cromatografia Gasosa (CG)</i>	74
3.9. Estudo estatístico e cinético do catalisador	76
3.9.1. <i>Otimização de processos pelo Método Taguchi (L9)</i>	76
3.9.2. <i>Análise Estatística</i>	77
3.9.3. <i>Influência dos fatores de reação na produção de hidrogênio</i>	81

3.9.3.1. Efeito da massa do catalisador de níquel suportado no DSCG.....	81
3.9.3.2. Efeito do tempo de reação.....	82
3.9.3.3. Efeito da concentração de NaBH ₄	82
3.9.3.4. Efeito da temperatura	83
3.9.4. Energia de ativação (E _a) dos materiais.....	83
3.9.5. Reutilização do catalisador à base de níquel.....	84
3.9.6. Taxa de geração de hidrogênio (TGH).....	86
3.9.7. Estabilidade e capacidade de estocagem do catalisador	87
3.9.8. Mecanismo de reação.....	87
3.9.9. Estimativa do Consumo de Energia Solar Fotovoltaica.....	89
4. CONCLUSÃO	89
CAPÍTULO 4	91
CONCLUSÕES GERAIS.....	92
REFERÊNCIAS.....	94

CAPÍTULO 1

Introdução e objetivos

1.1 INTRODUÇÃO

Na sociedade moderna, o crescente consumo de energia se tornou um tema amplamente debatido, especialmente no setor industrial e de transportes (Nemitallah et al., 2024), devido ao aumento da população mundial, avanços tecnológicos e normas ambientais mais rigorosas (Shiva Kumar; Lim, 2022). Embora a tecnologia tenha avançado, o crescimento econômico ainda depende em grande parte de fontes fósseis como petróleo, carvão e gás natural, que representam mais de 80% da energia produzida mundialmente (Dari et al., 2024a).

É sabido que a queima de combustíveis fósseis resulta na liberação de vários gases prejudiciais à atmosfera, como monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), os quais têm impactos negativos no meio ambiente, afetam a saúde humana e contribuem para o aquecimento global (Nemitallah et al., 2024; Wilkinson; Mays; McManus, 2023). Para reduzir os impactos adversos das atuais soluções energéticas, estudos destacam a urgência à adoção de fontes de energia limpa, sustentável e de longo prazo (Agaton; Batac; Reyes, 2022; De-León Almaraz et al., 2024; Kalnes; Shonnard; Marker, 2007; Ramos et al., 2017; Zavala et al., 2025). Exemplos dessas fontes incluem a energia solar, a biomassa, o calor geotérmico e a energia eólica, bem como o uso de vetores de energia, como o hidrogênio (Dari et al., 2024a).

O hidrogênio é um vetor energético considerado limpo pois quando queimado libera apenas água e energia (Abdalla et al., 2023). Distintas rotas tecnológicas, como a reforma a vapor do metano, a eletrólise de água e processos fermentativos a partir da decomposição de matéria orgânica por microorganismos anaeróbicos e hidretos químicos (principalmente a base de boro) são estudados para a produção de hidrogênio (Kumar; Kumar; Pal, 2022; Lin; Bagnato, 2024; Ma et al., 2024; Sebbahi et al., 2022).

Os biocombustíveis, como etanol, biodiesel, biogás e hidrogênio, são fontes de energia limpas alinhadas a meta 7 dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (Whistance; Debnath; Thompson, 2023). Prevê-se que o hidrogênio atinja custos de US\$ 1,5-2,5/kg em 2030 e menos de US\$ 1/kg em 2050 (EPE, 2022), e o uso de catalisadores eficientes pode contribuir para viabilizar essa transição sustentável.

Este trabalho aborda a produção de hidrogênio por meio da hidrólise de um hidreto químico, catalisada por um material suportado em biomassa residual de borra de café desgordurada. Estruturado em quatro capítulos, o estudo tem início com uma visão

geral da pesquisa, destacando os objetivos gerais e específicos relacionados ao uso de SCG como suporte para catalisador metálico aplicado na reação de geração de hidrogênio. O Capítulo 2 traz uma revisão da literatura sobre a valorização da borra de café gasta para a conversão em bioenergias e bioprodutos de valor agregado, além de um panorama global das principais frentes de pesquisa nessa área. O Capítulo 3 descreve a aplicação da borra de café como suporte catalítico na hidrólise do borohidreto de sódio, utilizando energia proveniente de uma miniusina fotovoltaica instalada na Unilab (Campus das Auroras, CE), destacando a proposta sustentável do sistema. A justificativa do estudo fundamenta-se na necessidade de desenvolver catalisadores heterogêneos de baixo custo a partir de resíduos regionais, promovendo alternativas sustentáveis alinhadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7, 12 e 13).

Finalmente, o Capítulo 4 apresenta as conclusões, evidenciando a reutilização da SCG como uma estratégia sustentável e promissora dentro da bioeconomia circular. A análise bibliométrica indicou crescimento nas pesquisas sobre sua valorização, com destaque para aplicações em bioenergia, biochar, extração de bioativos e materiais sustentáveis. O catalisador Ni-DSCG mostrou desempenho superior na hidrólise de NaBH_4 , alcançando produção de 619,5 mL de H_2 e TGH de $710 \text{ mLH}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, com otimização via método Taguchi. O uso de energia solar reforça a sustentabilidade do processo, embora ainda sejam necessários avanços em escala e precisão para viabilidade industrial.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar um catalisador metálico à base de níquel II em suporte de borra de café desengordurada e avaliar suas condições de aplicação na geração de hidrogênio por meio da hidrólise do borohidreto de sódio, utilizando um sistema reacional alimentado por energia solar.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterização dos materiais não tratados e do catalisador metálico sintetizado através de TGA, MEV, FRX, DRX, FTIR, FAAS, e confirmar a presença do gás hidrogênio por CG;
- Avaliar a eficiência e o desempenho do catalisador sintetizado na reação hidrolítica para a produção de hidrogênio;
- Determinar as condições ótimas de reação para produção máxima de H₂ usando o catalisador metálico; e
- Estimar o consumo energético para o processamento da biomassa e síntese do catalisador a partir de miniusina solar, considerando todas as etapas envolvidas e a eficiência energética do sistema.

CAPÍTULO 2

Este capítulo corresponde ao artigo de revisão publicado na revista Green Technologies and Sustainability da editora Elsevier.

Borra de café usada: insights e perspectivas futuras para aplicações em bioenergia e economia circular

RESUMO

O café é a segunda bebida mais consumida no mundo e a segunda commodity mais comercializada, atrás apenas do petróleo. A borra de café (SCG), resíduo sólido gerado após o preparo do café, é produzida em larga escala, mas ainda é subutilizada. Sua valorização pode trazer benefícios ambientais, econômicos e sociais, impulsionando a bioeconomia circular. Esta revisão bibliométrica analisou 403 artigos publicados na Web of Science ao longo de mais de 10 anos, destacando a revalorização da SCG e sua integração em biorrefinarias como estratégia sustentável. Com o avanço das biorrefinarias, estudos indicam a possibilidade de recuperação quase completa da SCG, embora as pesquisas nessa área ainda sejam limitadas. Diversos estudos relatam sua aplicação na produção de biocompósitos, bioplásticos, biocombustíveis, adsorventes e aditivos alimentares, reduzindo a pegada ambiental e promovendo alternativas sustentáveis aos materiais derivados do petróleo. A valorização da SCG reduz custos, minimiza o desperdício e impulsiona a bioeconomia, mas a maioria dos estudos ainda está em fase laboratorial e precisa ser escalonada para a indústria. A biorrefinaria de SCG tem potencial para produzir compostos bioativos de alto valor e bioenergia em larga escala, aumentando sua viabilidade econômica. Em conclusão, pesquisas futuras devem se concentrar na produção de biochar, biogás, extração de bioativos por meio da biorrefinaria de SCG e no aprimoramento de materiais geopoliméricos para construção sustentável.

Palavras-chave: Borra de café residual. Produtos de valor agregado. Energia sustentável. Economia circular. Biorrefinaria. Revisão bibliométrica.

2.1 INTRODUÇÃO

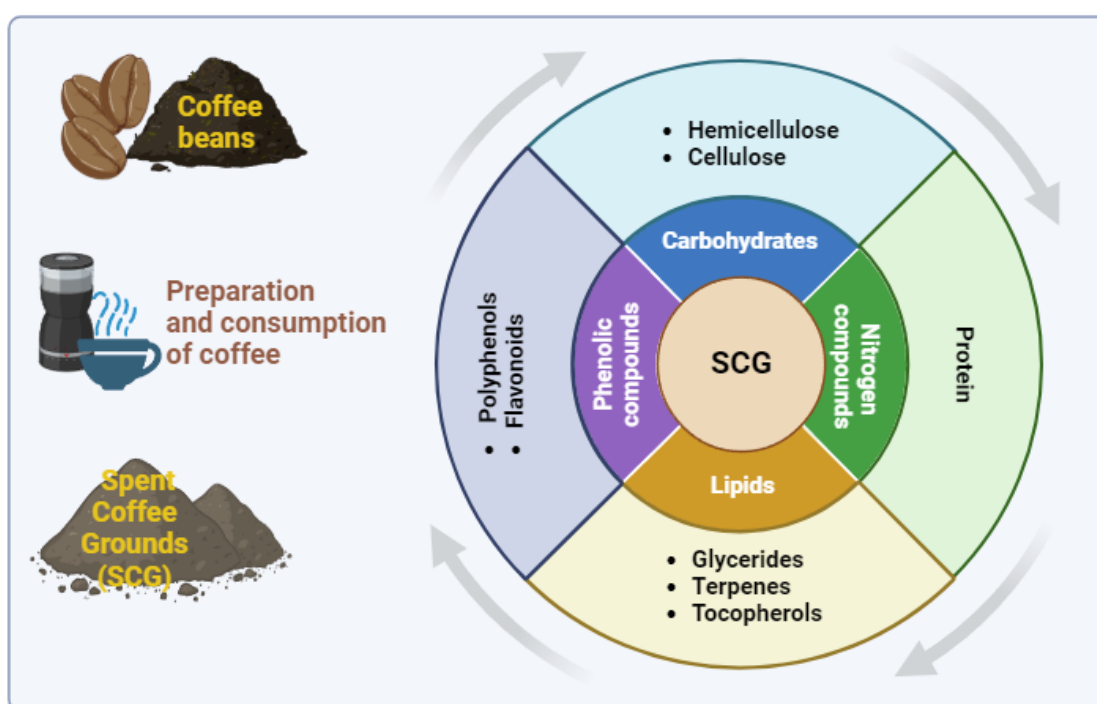
O café é a bebida mais popular do mundo depois da água e a segunda commodity mais comercializada, atrás apenas do petróleo (Barbin et al., 2014; Saxena; Laddha; Bhoi, 2024). Os produtores mundiais de café incluem Brasil, Vietnã, Colômbia, Indonésia, Etiópia, Índia e Honduras, com a produção líder do Brasil, atingindo 2.859.502 toneladas anuais e destacando-se como um grande exportador dos grãos (Karmee, 2018a). O processamento industrial do café gera diversos resíduos, como cascas, pergaminhos, polpas, mucilagem e borras, produzidos em larga escala, ultrapassando milhões de toneladas anualmente (Andrade; Perestrelo; Câmara, 2022; Yusufoglu et al., 2024). A borra de café usada, ou Spent Coffee Grounds (SCG), na sigla em inglês, é gerada pelo preparo do café com diferentes origens, desde domésticas a estabelecimentos comerciais, além das unidades de processamento industrial. Estima-se que cerca de 50% dos subprodutos gerados no pós-processamento dos grãos de café sejam descartados como resíduo após a extração, representando um desafio ambiental significativo devido ao descarte em aterros sanitários e à lenta degradação desses materiais, o que pode resultar em poluição ambiental (Seco et al., 2020). A degradação do SCG pode levar à emissão de gases de efeito estufa (por exemplo, CO₂), à liberação de compostos químicos como cafeína, polifenóis e taninos no meio ambiente e envolver grande consumo de oxigênio devido ao seu alto teor de carbono, aumentando assim o risco de combustão espontânea (Andrade; Perestrelo; Câmara, 2022).

Historicamente, a borra de café tem sido utilizada de forma limitada, com aplicações restritas à compostagem (Hechmi et al., 2023), produção de fertilizantes (Angeloni et al., 2024) e, em menor proporção, como matéria-prima para produtos artesanais (Andreola et al., 2019; Peluso, 2023). Nas últimas décadas, o foco crescente na sustentabilidade e a transição para uma economia circular impulsionaram a pesquisa para a valorização do SCG. Devido à sua rica composição e propriedades químicas, o SCG apresenta grande potencial, especialmente para aplicações industriais, conforme ilustrado na Figura 1.

O perfil químico do SCG é composto por carboidratos, lipídios, compostos nitrogenados, compostos fenólicos e minerais (Singh et al., 2023). Essa composição complexa posiciona o SCG como uma matéria-prima promissora para uma ampla gama de processos de transformação, que vão desde a produção de biocombustíveis, como biodiesel, bioetanol, biogás, biohidrogênio e pellets até a síntese de materiais avançados,

como adsorventes, biopolímeros e materiais para aplicações na construção civil (Dattatraya Saratale et al., 2020). Além disso, pesquisas recentes têm investigado o uso da borra de café como suporte para catalisadores em reações químicas, bem como sua conversão em carvão ativado e seu uso em tecnologias emergentes, como a fabricação de bioplásticos e a produção de compostos de interesse para as indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia (Bondam et al., 2022; Krbečková; Plachá, 2024; Martins; Marto, 2023).

Figura 1. Preparação e consumo de café e geração de borra de café (com a composição de borra de café explicitada).



Fonte: Autora (2025)

A utilização de SCG para a produção de biocombustíveis tem atraído cada vez mais atenção, particularmente no contexto da transição para fontes de energia mais limpas e renováveis (Sugebo, 2022). Estudos recentes exploram o uso de catalisadores sustentáveis, como resíduos agrícolas e biomateriais, para aumentar a eficiência da produção de biocombustíveis, buscando processos economicamente viáveis e ambientalmente corretos (Battista et al., 2020; Karmee, 2018a; Supang et al., 2024). Kaya (2020) aplicou SCG como catalisador livre de metais na metanólise do borohidreto de sódio, e obteve resultados satisfatórios, atingindo uma taxa de geração de hidrogênio de $85335,5 \text{ mL min}^{-1} \text{ gCat}^{-1}$ e uma energia de ativação de $9,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Kaya, 2020a).

Portanto, produzir bioenergia a partir da borra de café oferece uma dupla vantagem: além de contribuir para a redução do volume de resíduos sólidos gerados, também promove a geração de combustíveis limpos, o que está alinhado às metas globais de descarbonização (Massaya et al., 2019; Prasad et al., 2024). Este campo de investigação representa uma frente essencial na valorização do SCG, reforçando a sua relevância na matriz energética do futuro e nas estratégias de economia circular.

O presente estudo tem como objetivo fornecer uma atualização abrangente sobre os últimos avanços na valorização de borras de café usadas, enfatizando novas pesquisas e aplicações industriais emergentes. O SCG é um resíduo gerado em larga escala, com grande potencial de valorização, mas ainda subutilizado. Embora os estudos sobre sua recuperação em biorrefinarias indiquem boas perspectivas, a aplicação em escala industrial permanece limitada, tornando essencial investigar como expandir seu uso para promover uma bioeconomia circular, reduzir o desperdício e contribuir para a sustentabilidade ambiental e econômica. Por meio de análise bibliométrica (Borges et al., 2024; Da Silva Sousa et al., 2024; Dari et al., 2024b; Guimarães et al., 2023; Melo et al., 2025; Neto et al., 2023; Sales et al., 2022), são explorados os principais avanços dos últimos 10 anos no uso do SCG para produção de bioenergia e transformação de produtos de alto valor agregado. A análise bibliométrica foi realizada por meio de softwares especializados, incluindo VOSviewer (versão 1.6.20), Bibliometrix (R Studio Language), Microsoft Excel e Google Sheets para catalogação, processamento estatístico, geração de gráficos e interpretação de dados obtidos de um banco de dados científico. Por fim, ao reunir as informações mais atuais e relevantes, este trabalho visa contribuir para o avanço do conhecimento no campo da pesquisa em SCG, promovendo o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis e eficientes para o aproveitamento de um resíduo com alto potencial de impactar positivamente a cadeia de valor da bioeconomia.

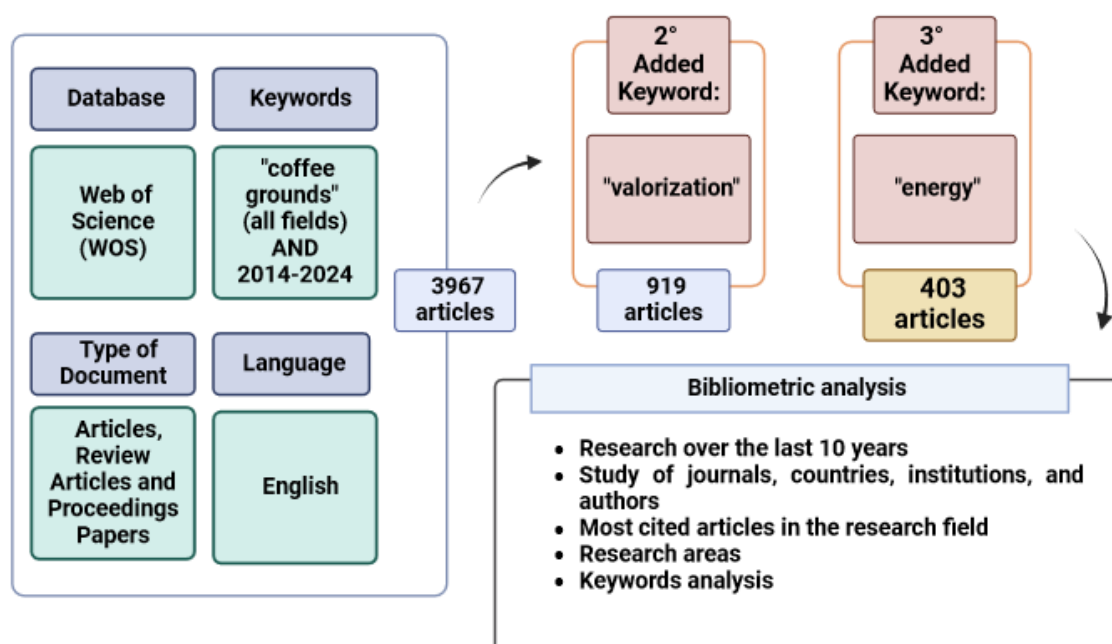
2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Coleta dos dados

Este estudo baseia-se em pesquisas anteriores (Dari et al., 2024b; De Castro Bizerra et al., 2024a; Melo et al., 2024a). As análises bibliométricas foram realizadas com dados extraídos da plataforma Web of Science (WoS) (<https://www.webofscience.com>), acessada via "Acesso CAFe" pelo Portal de Periódicos da Capes. A escolha desta plataforma científica para a busca da base de dados foi devido a sua ampla visibilidade, confiabilidade e abrangência em publicações acadêmicas (Catumba et al., 2023).

Inicialmente, a busca no WoS utilizou a palavra-chave "spent coffee grounds", com o filtro "todos os campos", abrangendo publicações entre 2014 e 2024, e limitando-se a registros classificados como "artigos", "artigos de revisão" e "artigos de conferências", com o inglês como idioma central. Esse processo resultou em um conjunto inicial de 3967 documentos. Posteriormente, foram aplicados dois refinamentos adicionais: o primeiro, com a palavra-chave "valorization", reduziu o número de registros para 919 documentos, enquanto o segundo, utilizando "energy", restringiu ainda mais o conjunto, retornando um total de 403 documentos publicados. Após a seleção, a base de dados foi exportada em diferentes formatos de arquivos ("txt", "Tab Delimited File", "Plain Text File" e "Bibitex") para o processamento dos dados em softwares bibliométricos específicos. A seleção e exportação dos dados foram concluídas em 31 de agosto de 2024. A Figura 2 ilustra detalhadamente o processo de busca, refinamento e seleção da base de dados e a abordagem analítica seguida na metodologia deste estudo.

Figura 2. Esquemática da metodologia usada na pesquisa sobre valorização de SCGs.



Fonte: Autora (2025).

2.2.2 Visualização dos dados

Uma vez exportada, a base de dados foi analisada por bibliometria, sendo primeiramente submetida a processamentos estatísticos e matemáticos através da utilização de ferramentas de softwares como VOSviewer (versão 1.6.20), CiteSpace (versão 6.4.R1) e Bibliometrix (Biblioshiny e Linguagem R Studio). O VOSviewer foi usado para construir e visualizar mapas contendo informações relacionadas à rede de colaboração entre os países, autores, instituições e periódicos de mais expressividade dentro da temática sob análise. Além disso, o VOSviewer foi usado para medir e prever tendências da pesquisa mediante mapeamento das ocorrências de palavras-chave. De modo semelhante, o software CiteSpace foi usado para construção de mapas de clusters e redes de colaboração global entre nações, pesquisadores e institutos. Em Bibliometrix, os dados foram rodados usando a programação R, conseguindo serem visualizados graficamente no site (<https://www.bibliometrix.org>). Bibliometrix é mais um software bibliométrico capaz de executar análises abrangentes de mapeamento científico, reconhecido por oferecer suporte em análises bibliométricas (Aria; Cuccurullo, 2017). Utilizou-se Bibliometrix para construção de gráficos de três campos, possibilitando correlacionar parâmetros distintos e encontrar seus pontos em comum, e a criação de mapas temáticos das áreas emergentes em foco na pesquisa. Ademais, para catalogação e organização gráfica de dados e informações, planilhas padrão do Microsoft Excel

(Microsoft Office Professional Plus, 2019) e planilhas interativas do Google Sheets foram usadas durante esta análise.

A presente pesquisa buscou-se responder as seguintes questões (RQ's):

RQ1: Qual é o padrão de colaboração entre periódicos, países, instituições e autores no campo de pesquisa, e como está concentrada a produção acadêmica sobre a valorização de SCG para produção de bioprodutos e bioenergia?

RQ2: Quais são os manuscritos mais influentes no campo de pesquisa sobre SCG?

RQ3: Quais tópicos recebem maior destaque na literatura?

RQ4: Qual deve ser a agenda para pesquisas futuras nesta área de exploração de SCG?

2.3 Análise Bibliométrica

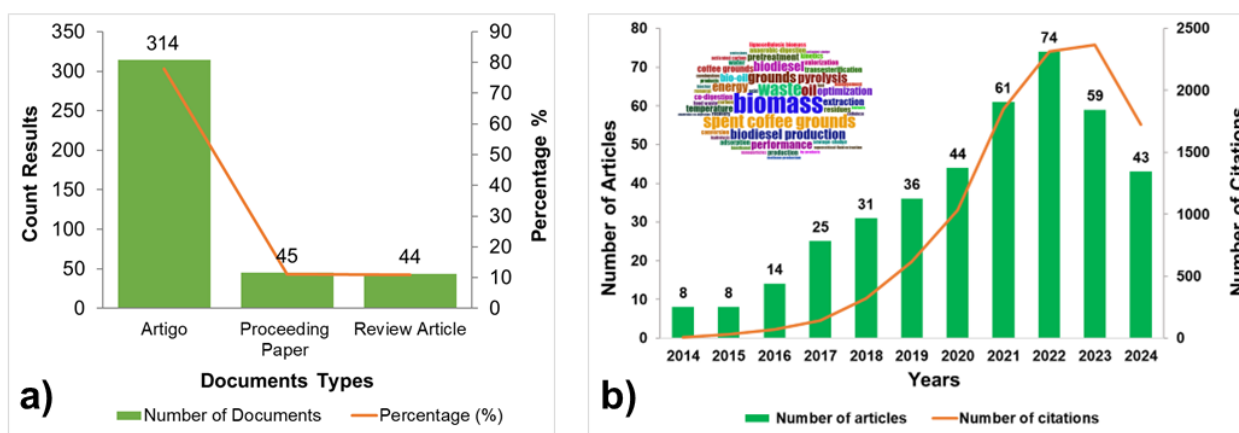
2.3.1 Análise bibliométrica das publicações sobre a valorização da borra de café (SCG) nos últimos 10 anos (de 2014 a 2024)

A busca WoS identificou 403 artigos publicados entre 2014 e 2024. Destes, os artigos de pesquisa representaram mais de 70% do total de publicações, com um significativo 314 artigos registrados, sugerindo que os SCGs são interessantes para a pesquisa científica e estão sendo explorados em diferentes abordagens pelos pesquisadores. Os artigos de revisão e os artigos de revisão contribuíram com 11,2% (45 publicações) e 10,9% (44 publicações) do total (Figura 3a), representando juntos pouco menos de 22,1% da literatura sobre a valorização dos SCGs. O artigo de revisão mais relevante da WoS foi publicado por McNutt e He em março de 2019 e aborda o uso de SCGs na produção de biocombustíveis e bioprodutos e analisa estudos recentes sobre sua valorização (McNutt; He, 2019).

A Figura 3b mostra a distribuição das publicações ao longo de dez anos, destacando o baixo número de artigos entre 2014 e 2015 e o crescimento desde 2017 nos estudos sobre a valorização de SCGs para bioenergia e bioprodutos. O aumento do consumo global de café, que implica em maior produção de grãos de café, e seu pós-consumo, seja doméstico, comercial ou industrial, aumenta a geração em larga escala de SCGs de resíduos sólidos. Somente em 2017, foi registrada uma produção global de dez milhões de toneladas de SCGs (Hechmi et al., 2023). Nos anos seguintes, observou-se um ligeiro aumento nas publicações até atingir um pico. O pico de estudos publicados foi atingido entre 2020 e 2022. Durante esse período, o mundo viveu uma pandemia que

impactou profundamente o estilo de vida das pessoas, alterando rotinas e comportamentos (por exemplo, nas esferas pessoal, profissional e/ou familiar), incluindo o comportamento de consumo das pessoas (Batista et al., 2023). Entre outros, a COVID-19 alterou o consumo de bebidas como chás, sucos e bebidas alcoólicas, especialmente o consumo extensivo de café (e, conseqüentemente, gerou mais SCGs), desencadeando também o consumo de energia (Ayseli, 2023; Kodape; Kodape, 2024a). Ao mesmo tempo, a crescente demanda por combustíveis fósseis durante a pandemia levou a uma maior exploração de fontes de energia alternativas e sustentáveis (Shakarami; Rahim Rahnama, 2023; Zheng et al., 2021). Por fim, o último ano da análise, 2024 (37 publicações e 1.400 citações), teve um número reduzido de publicações, pois não foi um ano completo, mas ainda representa uma quantidade considerável em relação aos anos anteriores.

Figura 3. Análise bibliométrica das publicações sobre SCGs a) Distribuição quantitativa das categorias literárias; e b) Evolução quantitativa e cronológica das publicações referentes à valorização de SCGs em bioenergia e bioprodutos de alto valor. A seleção e exportação de dados foram concluídas em 31 de agosto de 2024.



Fonte: Autora (2025).

2.3.2 Redes de Colaboração e Coautoria entre Autores, Instituições e Países

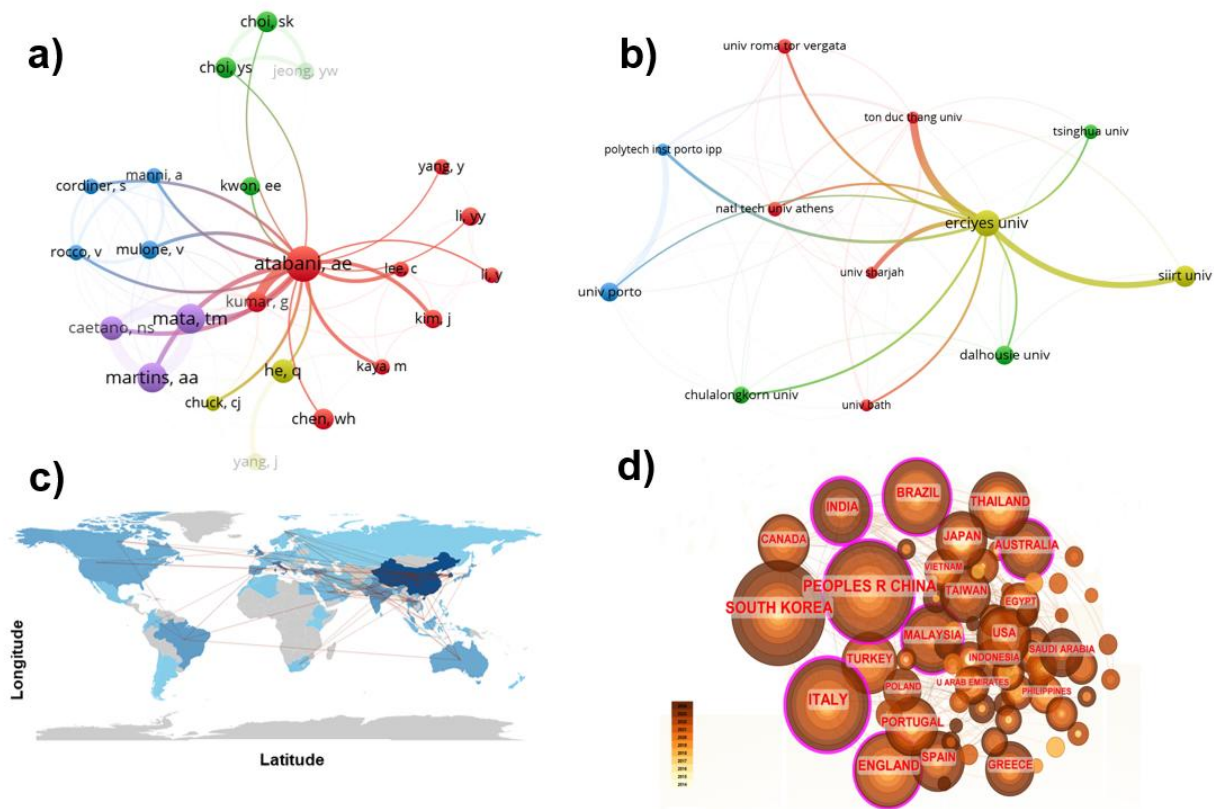
Um total de 1816 autores foram identificados neste estudo, e a análise estatística mostra que os dez autores mais citados acumularam 2655 citações em 70 publicações científicas. Esses resultados destacam a concentração de citações em um seletivo grupo de autores. Dentre eles, os três autores mais citados foram atabani ae (473 citações em 12 publicações), martins aa (336 citações em 9 publicações) e mata tm (335 citações em 9 publicações), como pode ser visto na Figura 4a. Notavelmente, eles tinham poucas

publicações. Além de ser o autor que mais publicou sobre o assunto, atabani ae foi o que mais recebeu citações por seus artigos.

Um total de 675 instituições foram encontradas com base na afiliação dos autores correspondentes. A Figura 4b ilustra as principais instituições organizadas em clusters coloridos, destacando aquelas que são significativas em termos de publicações e suas relações colaborativas. Em particular, erciyes univ, representado pelo "nó" verde musgo, ocupa uma posição central, sugerindo liderança na pesquisa sobre a valorização do SCG. A presença de ton duc thang univ no mesmo aglomerado mostra uma estreita colaboração com erciyes univ. As dez instituições de maior destaque em termos de publicações contribuíram com 70 publicações (17,36% do total) e acumularam 2701 citações.

A distribuição global de publicações cobriu os continentes asiático, europeu, americano e africano (Figura 4c). A rede de clusters ilustrado na Figura 4d mostra essa cooperação global entre países desenvolvidos e em desenvolvimento na produção de publicações. Isso indica que a pesquisa não está concentrada em uma única região específica. Embora a Ásia lidere como o continente com mais títulos publicados e citados, com um percentual de 44,91% das publicações, outros continentes também contribuem, abrangendo a Europa (20,01% das publicações), as Américas e a África (juntas respondem por 7,09% das publicações), sugerindo uma abordagem global para a valorização das borras de café usadas. Os países asiáticos, incluindo Coreia do Sul, China, Índia e Malásia, concentram a atenção nas questões ambientais da região. Tais questões podem ser influenciadas pelas necessidades locais, pela concentração de indústrias e residências que geram resíduos de SCG, por políticas ambientais rígidas e por investimentos significativos em pesquisa.

Figura 4. Análise bibliométrica de pesquisas sobre a valorização de SCGs. a) Mapa da rede de coautoria construído no VOSviewer, dos autores mais proeminentes, selecionando os países que publicaram pelo menos cinco artigos e receberam 10 citações. b) Mapa de rede das instituições mais influentes de um total de 675 institutos, selecionando no VOSviewer os países que tiveram pelo menos cinco documentos publicados e receberam pelo menos 10 citações. c) Mapa de fluxo de colaboração entre países construído no Bibliometrix; e d) Mapa de distribuição quantitativa das publicações dos países construído no CiteSpace.



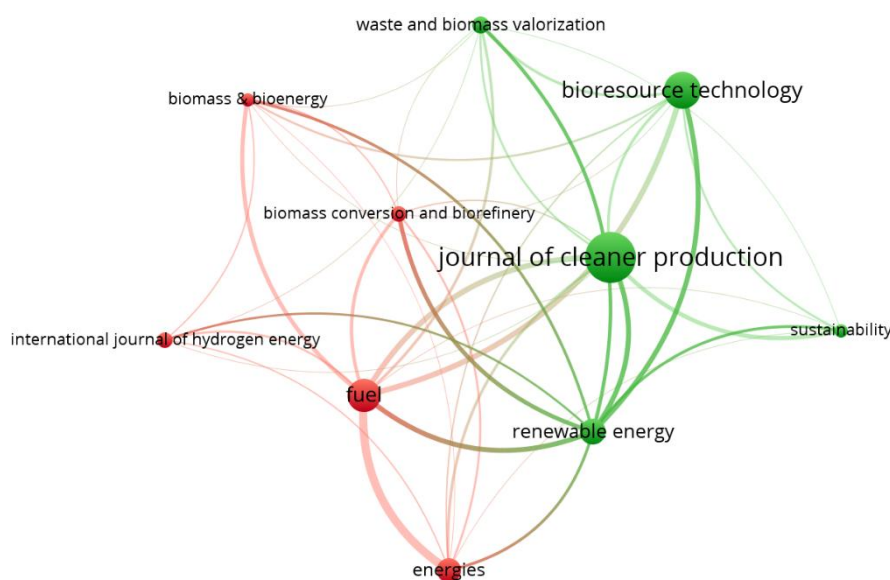
Fonte: Autora (2025).

2.3.3 Áreas de Pesquisa e Análise de Periódicos

Os 403 artigos registrados foram publicados em 175 periódicos, totalizando 10.021 citações. A análise considerou os dez periódicos com mais publicações e citações. O Journal of Cleaner Production lidera em vários artigos (6,94% do total de publicações), com 925 citações (média de 33,04 citações por artigo). A Bioresource Technology ocupa o segundo lugar em publicações (4,96%), mas lidera em citações (54,25 citações por artigo). Ambos têm um alto Fator de Impacto (IF) de 9,7 (2023). Fuel (FI = 6,7) segue com 18 artigos (4,46%) e 514 citações (28,56 citações por artigo). O menos produtivo foi Sustentabilidade (FI = 3,3), com 7 artigos (1,73%) e 69 citações. A baixa concentração de publicações por periódico sugere ampla distribuição entre diferentes periódicos.

A Figura 5 mostra a distribuição das publicações dos periódicos em dois clusters (verde e vermelho) no VOSviewer, considerando periódicos com pelo menos cinco artigos e 10 citações por documento. Dez periódicos foram exibidos, com o tamanho dos nós indicando o número de publicações e as conexões representando a força dos relacionamentos. No cluster verde, destaca-se o Journal of Cleaner Production, seguido de Bioresource Technology e Renewable Energy, enquanto no cluster vermelho, Fuel lidera, ocupando a 3ª posição em produtividade.

Figura 5. Análise bibliométrica da pesquisa sobre SCGs. Principais periódicos com maior número de publicações e citações de suas publicações, com pelo menos cinco documentos publicados e um mínimo de dez citações por documento.

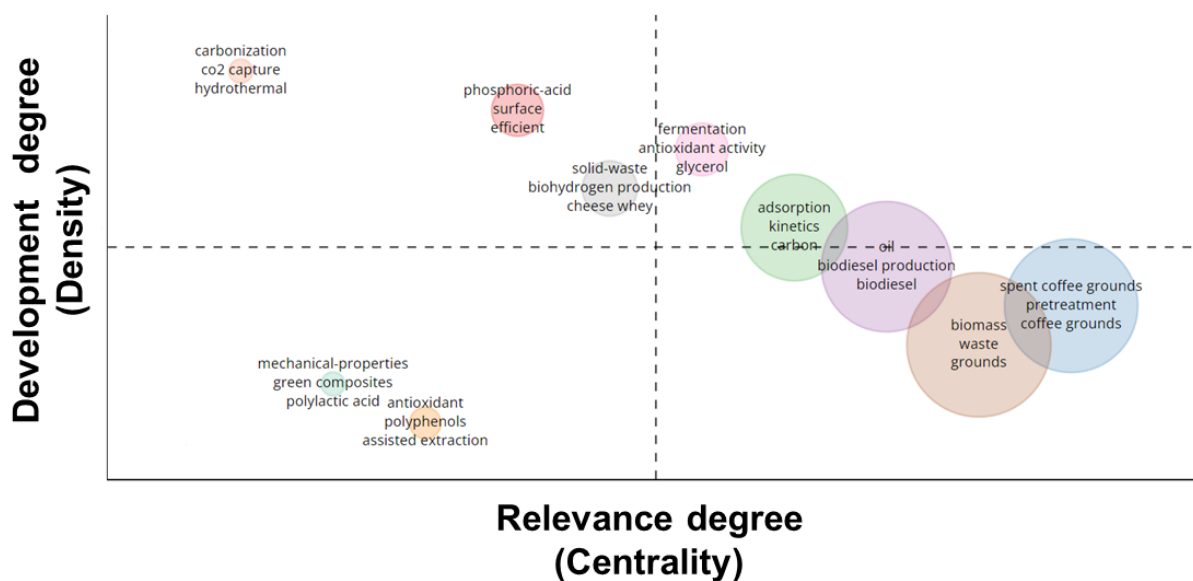


Fonte: Autora (2025).

Toda a produção acadêmica está distribuída entre sete principais tópicos de pesquisa relacionados à biomassa SCG (Figura 6). Os combustíveis energéticos foram os mais estudados (173 artigos), seguidos por Engenharia (152) e Ecologia e Ciências Ambientais (106). Outros tópicos incluem Ciência e Tecnologia (90), Química (57), Agricultura (33) e Biotecnologia e Microbiologia (38). A predominância de estudos sobre combustíveis energéticos reflete sua importância, enquanto a Química e a Engenharia são essenciais para o desenvolvimento de tecnologias eficientes e mais sustentáveis.

destacando tanto a centralidade quanto a densidade e ajudando a identificar as áreas de maior interesse e relevância na área. O quadrante superior esquerdo contém "tópicos de nicho", como carbonização hidrotérmica de CO₂ e ácido fosfórico com eficiência de superfície. Esses tópicos são altamente especializados, mas têm centralidade relativamente baixa, indicando importância específica dentro de suas áreas, mas não essenciais para o campo como um todo. O tema da produção de biohidrogênio a partir de resíduos sólidos do soro de queijo tem uma centralidade relativa, o que infere uma importância para o tema (Da Silva Aires et al., 2024; Melo et al., 2023, 2025). O quadrante inferior esquerdo contém "tópicos emergentes ou em declínio", abrangendo tópicos como as propriedades mecânicas dos compósitos de ácido polilático verde e a extração antioxidante assistida por polifenóis. Com baixa centralidade e densidade, sugerem potencial surgimento ou declínio, ganhando ou perdendo relevância dentro do tema principal dos SCGs. No quadrante inferior direito estão os "temas Básicos", como a produção de biodiesel a partir de óleo biodiesel e o pré-tratamento de borra de café, centrais para o campo, que estão sendo desenvolvidos e estão se tornando tão centrais quanto o tema principal. Já o tema resíduo de biomassa é um tema bastante amplo com muitos estudos, que se alinha com os demais temas mais centrais. No quadrante superior direito estão os "temas de condução", cinética, adsorção e carbono, temas mais centralizados e com muitos estudos na área. Já o tema da atividade antioxidante da fermentação do glicerol está próximo do centro, mas ainda precisa de mais trabalhos a serem desenvolvidos.

Figura 8. Mapa temático da centralidade das palavras-chave emergentes na pesquisa de SCGs criada no bibliometrix.



Fonte: Autora (2025).

2.3.5 Impacto da publicação e citações

A Tabela 1 apresenta os dados coletados entre 2014 e 2024 com os cinco artigos mais relevantes na pesquisa sobre SCGs. Esses trabalhos acumulam um total de 1.155 citações. O artigo que ocupa o primeiro lugar tem um total de 332 referências em outras publicações acadêmicas, representando 17,57% do ranking. Escrito por Li et al. (2020), o artigo aborda uma revisão da produção de biochar via pirólise de biomassa lignocelulósica, apresentando estratégias importantes para a produção de biochar, como a otimização da pirólise, aplicação e integração de tecnologias (Li et al., 2020).

O segundo artigo mais citado tem 250 citações e chama-se "Produção de Bioplástico através da Valorização do Desperdício de Alimentos", escrito por Tsang et al. (2019). O artigo aborda técnicas de extração de resíduos e sua conversão em biopolímeros, mostrando uma solução viável para a produção de bioplásticos (Tsang et al., 2019). O artigo "Biomass Pyrolysis: Past, Present, and Future", escrito por Fahmy et al. (2020), está entre os três principais trabalhos com maior número de citações. O artigo detalha a evolução, os processos atuais e as perspectivas da pirólise de biomassa, explicando o papel da pirólise no futuro da bioenergia e a importância de superar os desafios atuais (Fahmy et al., 2020).

Tabela 1. Artigos mais citados nos últimos anos sobre o uso de borra de café para produção de bioenergia.

Classificação	Título do artigo	Autores	Diário	Ano de publicação	Total de citações	Referência
1	Uma revisão crítica da produção e utilização avançada de biochar via pirólise seletiva de biomassa lignocelulósica	Li, Yunchao; Xing, Bo; Ding, Yan; Han, Xinhong; Wang, Shurong	<i>TECNOLOGIA DE BIORRECURSOS</i>	2020	332	(Li et al., 2020)
2	Produção de bioplástico através da valorização de resíduos alimentares	Tsang, Yiu Fai; Kumar, Desaparecer; Samadar, Pallabi; Yang, Yi; Lee, Jechan; Ok, Yong Sik; Canção, Hocheol; Kim, Ki-Hyun; Kwon, Eilhan E.; Jeon, Jovem Jae	<i>MEIO AMBIENTE INTERNACIONAL</i>	2019	250	(Tsang et al., 2019)
3	Pirólise de biomassa: passado, presente e futuro	Fahmy, Tamer YA; Fahmy, Yehia; Mobarak, Fardous; El-Sakhawy, Mohamed; Abou-Zeid, Ragab E.	<i>MEIO AMBIENTE, DESENVOLVIMENTO E SUSTENTABILIDADE</i>	2020	230	(Fahmy et al., 2020)
4	Desempenho de torrefação e uso de energia de resíduos de biomassa e seus	Zhang, Congyu ; Ho, Shih-Hsin; Chen, Wei-Hsin; Xie, Youping; Liu, Zhenquan;	<i>ENERGIA APLICADA</i>	2018	185	(Zhang et al., 2018)
5	Borra de café usada: uma revisão sobre a utilização atual	McNutt, Josias; Ele, Quan (Sophia)	<i>REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL E DE ENGENHARIA</i>	2019	158	(McNutt; He, 2019)

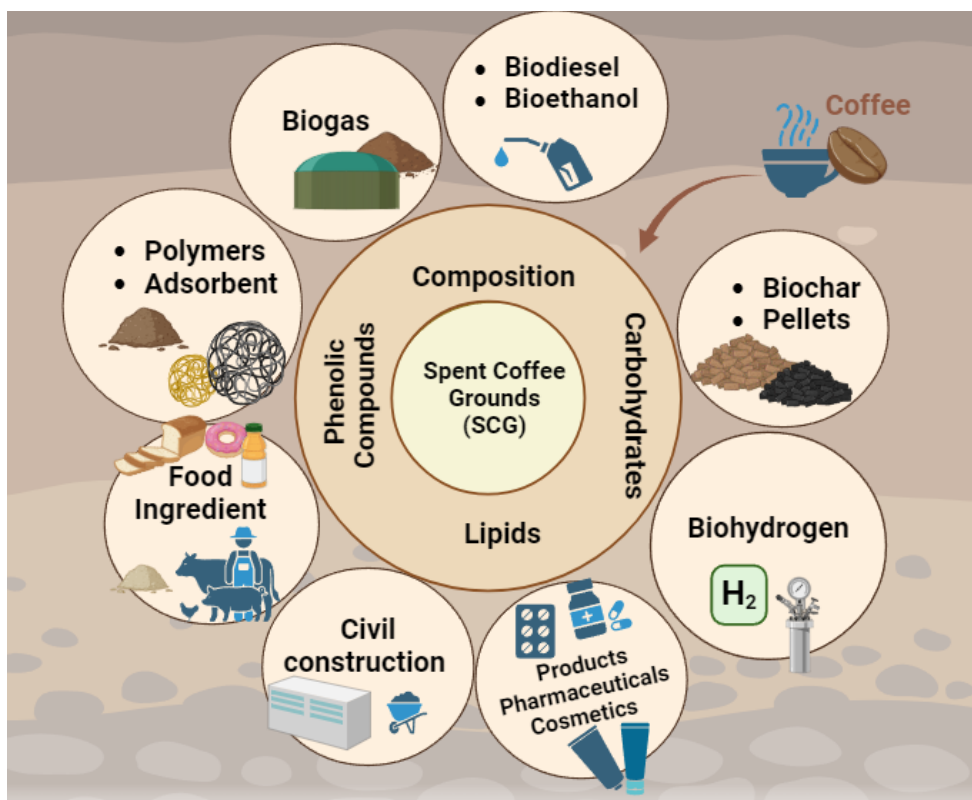
Fonte: Web of Science (2024).

2.4 VISÃO GERAL

2.4.1 Composição de SCG

Estudos relatam que os grãos de café e seus subprodutos contêm atividades anti-inflamatórias, antibacterianas, antivirais e entre outras e espera-se que os SCGs conttenham propriedades e composição química semelhantes aos grãos de café dos quais se originam (Campos-Vega et al., 2015; Esquivel; Jiménez, 2012; López-Linares et al., 2021). Dada à sua relevância, há um interesse crescente em investigar as propriedades e composição química dos SCGs, bem como seus potenciais aplicações em áreas distintas. A Figura 9 ilustra as potencialidades de aplicações de SCG para produção de biocombustíveis e bioprodutos de valor agregado.

Figura 9. Aplicações gerais de SCG para produção de biocombustíveis e bioprodutos de valor agregado.



Fonte: Autora (2025).

A composição dos SCGs pode ser influenciada por diversos fatores, como as condições climáticas de cultivo, o tipo de grão e as condições de torrefação do café, além do processo de extração, que pode impactá-la em diferentes graus (Saxena; Laddha; Bhoi, 2024). Por exemplo, a torrefação do café pode levar à formação de compostos como

melanoidinas, que englobam polissacarídeos, como mananas, proteínas morfogenéticas, ácidos clorogênicos e outros componentes presentes nos SCGs (Kovalcik; Obruca; Marova, 2018; Zhao et al., 2024). Esses resíduos orgânicos são ricos em nutrientes, incluindo carboidratos, compostos nitrogenados, lipídios, polifenóis e minerais (Mussatto et al., 2011). De maneira geral, os SCGs apresentam uma composição mais rica e diversificada de componentes úteis em comparação a outros resíduos biologicamente abandonados, abrindo diversas possibilidades para aproveitamento desses elementos valiosos. Esta seção descreve brevemente os principais componentes dos SCGs, ressaltando os desafios críticos e os avanços recentes nas pesquisas relacionadas à sua composição química.

2.4.1.1 Propriedades químicas e físicas dos resíduos de café

Dependendo da origem e preparação do café, a composição dos SCGs pode variar. Em geral, a composição elementar dos SCGs consiste em carbono (47-56,1%), hidrogênio (7,2%), nitrogênio (1,5-2,4%), enxofre (0,14%) e cálcio (0,20%). A composição química é caracterizada por proteínas em média 13,7 (mg/kg), celulose de 8,6-15,3 (mg/kg), hemicelulose de 36,7 (mg/kg), açúcar total de 8,5 (mg/kg), lipídios (10-20%), cinzas (3%) e lignina (33,6%). O SCG apresenta componentes minerais como potássio (11700 mg/kg), fósforo (1800 mg/kg), sódio (33,70 mg/kg) e ferro (52 mg/kg), além de alto teor de fibra alimentar total (60,46% m/m)(Ballesteros; Teixeira; Mussatto, 2014; Caetano; Silva; Mata, 2012; Rajesh Banu et al., 2020, 2020, 2020; Vardon et al., 2013).

Os SCGs têm um alto poder calorífico de 20-26,9 MJ/kg e apresentam grande potencial para a fabricação de pellets e briquetes para combustão. A alta área superficial e porosidade do SCG, com tamanho médio de partícula entre 100-500 μm e área superficial entre 2,00-4,03 m^2/g , tornam o SCG adequado para a produção de adsorventes comerciais, como carvão ativado e biochar (Bejenari et al., 2021; Drewnowski et al., 2025; Kang et al., 2017; Kondamudi; Mohapatra; Misra, 2008; Vardon et al., 2013).

Nas próximas subseções, algumas espécies de compostos orgânicos presentes nos SCGs serão discutidas com mais detalhes.

2.4.1.2 Carboidratos

Os SCGs são uma fonte rica em carboidratos, com cerca de metade de sua composição formada por celulose e hemicelulose, sendo aproximadamente 70% desses carboidratos retidos nos resíduos (Zhao et al., 2024). As hemiceluloses são polímeros

heterogêneos compostos por mananas, galactose, arabinose e glicose (Kovalcik; Obruca; Marova, 2018). No entanto, fatores como as diferentes variedades de grãos de café, os processos de torrefação e as etapas de fermentação influenciam significativamente o conteúdo e a proporção de açúcares presentes nos SCGs (Karmee, 2018b; Wu et al., 2022).

2.4.1.3 Compostos Nitrogenados

De acordo com a literatura, mais especificamente os estudos de Zhao et al. (2024), os compostos nitrogenados totais nos SCGs variam entre 8,5% e 13,6%, apresentando estabilidade relativa entre diferentes amostras residuais de café (Zhao et al., 2024). Esses compostos incluem proteínas, aminoácidos, peptídeos e alcaloides. Já o teor de proteína bruta nos resíduos de café expresso varia de 12,8% a 16,9%, enquanto a média de proteína nos SCGs após a preparação do café solúvel é de 13,6%. Embora os SCGs contenham menos cafeína do que os grãos de café, ainda apresentam quantidades consideráveis de cafeína (1–2%). O elevado teor de nitrogênio torna os SCGs úteis como precursor de materiais nitrogenados de interesse para várias indústrias. Por exemplo, a cafeína é amplamente utilizada como aditivo nas indústrias alimentícias e cosméticas dadas a suas propriedades estimulante do sistema nervoso central e valioso antioxidante (Kodape; Kodape, 2024b; Leow et al., 2021).

2.4.1.4 Lipídeos

Os lipídeos estão presentes na composição do café na forma de óleos e gorduras, mas apresentam baixos teores nos SCGs, pois são extraídos pela solução aquosa durante o preparo da bebida, aderem aos SCGs e boa parte são removidos na filtração. A composição dos compostos lipídicos nos SCGs varia conforme a fonte, com teor de gordura entre 10% e 15%, sendo predominantemente glicerídeos (80–90%), com terpenos, esteróis e tocoferóis compondo o restante (Zhao et al., 2024). Nos glicerídeos, há uma rica diversidade de ácidos graxos, como ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido heptadecanóico, ácido esteárico e ácido oleico, entre outros (Leal Vieira Cubas et al., 2020; Primaz et al., 2018; Veitía-de-Armas et al., 2024a).

2.4.2 Tecnologias de extração de componentes de SCG

A extração por solvente é uma técnica madura e consolidada para a obtenção de componentes de SCG, em especial compostos bioativos (e.g. compostos fenólicos, cafeína, etc) e óleos. O óleo de SCG é outro componente que pode ser extraído com solventes, prensagem a frio e outras técnicas, como extração de fluido supercrítico (SFE) para aplicações em alimentos e produção de biocombustíveis (Cavanagh; Brooks; Rupasinghe, 2023). Embora a extração por solvente e as tecnologias relacionadas sejam populares, a extração com fluido supercrítico (SFE), está sendo mais bem documentadas devido às suas altas eficiências extrativas de componentes de matriz vegetal (Araujo et al., 2022a; De Melo et al., 2014a; Zhang et al., 2020).

2.4.3 Valorização de SCGs em Produtos de Valor Agregado

A utilização de SCG em aplicações de engenharia resulta na produção de produtos químicos de base biológica e biomateriais, contribuindo para o desenvolvimento sustentável e a economia circular (Drewnowski et al., 2025). Biocompósitos, bioplásticos, biocombustíveis, adsorventes e muitos outros materiais podem ser obtidos a partir do uso de SCGs e isso ajuda a reduzir a pegada ambiental associada ao descarte de resíduos de café e promove alternativas mais sustentáveis aos materiais convencionais à base de petróleo (Dattatraya Saratale et al., 2020; Drewnowski et al., 2025; Rajesh Banu et al., 2020).

Diversas técnicas podem ser aplicadas no tratamento de SCGs, considerando sua composição rica em resíduos orgânicos, como celulose, hemicelulose, lignina, ácidos graxos e polissacarídeos, para minimizar sua pegada ambiental e transformá-los em produtos de valor agregado (Massaya et al., 2019; Yeoh; Ng, 2022). A fração rica em polissacarídeos do SCG oferece soluções para filmes biodegradáveis e revestimentos de embalagens, uma alternativa aos plásticos de origem fóssil, com a indústria biodegradável projetada para crescer de US\$ 250 bilhões em 2020 para mais de US\$ 380 bilhões até 2028, já que muitos países buscam substituir plásticos por bioplásticos até 2030 (Bevilacqua et al., 2023). De fato, os SCGs são um recurso valioso, e sua reciclagem oferece uma variedade de técnicas de valorização, algumas das mais recentes incluem seu uso na alimentação animal, como composto orgânico e fertilizante para melhorar a fertilidade do solo (aumentando os níveis de N, P e K) (De Otálora et al., 2020)(Angeloni et al., 2024) e para reutilização na construção e incorporação em materiais de construção

(Saberian et al., 2021). Por conterem nitrogênio e minerais, os SCGs podem ser usados na agricultura como fertilizantes para plantas, melhorando a densidade de nutrientes nas lavouras, enquanto os efeitos tóxicos devido à cafeína podem ser reduzidos com o uso de compostagem (Bevilacqua et al., 2023). Também tem sido relatada a produção de enzimas industriais, como amilase, celulase, protease, xilanase e pectinase, a partir de SCGs, especialmente por meio de fermentação em estado sólido (SSF) e fermentação submersa (SmF), sendo a SSF o método mais utilizado, pois oferece vantagens operacionais e econômicas sobre a SmF (Lee et al., 2023).

A valorização do SCG inclui ainda a produção de bioenergia – como o biogás e o biohidrogênio obtidos por digestão anaeróbia –, a produção de bioetanol via fermentação dos seus açúcares e a extração de bio-óleo para biodiesel. Além disso, o SCG pode ser utilizado para obtenção de compostos orgânicos e como fonte alternativa de matéria-prima ao carvão na produção industrial de biochar (Andrade et al., 2020; Battista et al., 2021; Huang et al., 2024; Mahmoud; Atabani; Badruddin, 2022; Mukherjee et al., 2021; Solomakou et al., 2022; Spadi et al., 2021). Alguns estudos recentes demonstram o uso do SCG no tratamento de água contaminada por metais pesados como Pb^{2+} (Nguyen et al., 2024), Hg^{2+} (Cheng et al., 2024), Cr^{6+} (Hu et al., 2023) e corantes industriais como o amarelo anilina (Pagalan et al., 2020), vermelho congo e azul metileno (Wang; Li; Li, 2023), com a remoção desses contaminantes de ambientes aquáticos utilizando biochar derivado de SCG. Alta área superficial e porosidade são características esperadas do biochar derivado de SCG (Bayar et al., 2024). O SCG foi testado em células de combustível microbianas (Hoang et al., 2022; Tahir et al., 2023), uma tecnologia sustentável que converte diretamente energia química em bioeletricidade, com aplicações no tratamento de águas residuais, pequenos dispositivos eletrônicos e produção de biohidrogênio atraindo amplo interesse (Bazina et al., 2023; Hoang et al., 2022; Mohd Noor et al., 2025; Rahimnejad et al., 2012).

Rico em compostos orgânicos, o SCG contém compostos voláteis com propriedades anti-inflamatórias, antimicrobianas e antioxidantes, tornando-se uma opção para a formulação de alimentos funcionais, como aditivos químicos sustentáveis; além da produção de materiais bioativos para as indústrias farmacêutica e cosmética (como antienvelhecimento e protetores solares). A indústria de aditivos alimentares movimenta cerca de US\$ 45 bilhões anualmente e pode se beneficiar de compostos extraídos do SCG

para a fabricação de biscoitos, bolos e bebidas alcoólicas (Bevilacqua et al., 2023, 2023; Franca; Oliveira, 2022).

Outras aplicações dos SCGs incluem o setor têxtil, onde são utilizados como matéria-prima útil para o tingimento, devido à sua riqueza em corantes naturais das classes dos flavonóides e antocianinas, sendo a melanoidina, que constitui quase 16% dos resíduos do café, sendo um componente chave para o tingimento, formado pela reação não enzimática de Maillard (Tehrani et al., 2023).

2.4.4 Aplicações SCG em Engenharia

O setor da indústria da construção civil pode se beneficiar do uso de SCGs. Estudos emergentes sugerem que o resíduo de café pode ser utilizado como material circular na construção sustentável, com aplicações promissoras na substituição parcial de materiais ligantes, como o cimento, ou como aditivos em compósitos (Adelfio et al., 2022; Muñoz Velasco et al., 2014; Saeli et al., 2022). A incorporação de resíduos de café pode reduzir o consumo de recursos não renováveis e as emissões de CO₂ associadas à produção de cimento, além de melhorar propriedades específicas, como isolamento térmico e leveza dos materiais de construção (Mussatto et al., 2011; Saberian et al., 2021).

O SCG tem sido investigado em diversas aplicações na engenharia civil devido à sua sustentabilidade e características desejáveis. Por exemplo, suas partículas granuladas são semelhantes às da areia, um dos agregados mais utilizados na construção civil (Kua et al., 2016), e pode ser usada como enchimento ou aglutinante no asfalto (Jalkh et al., 2018). O SCG também foi testado como substituto da argila na fabricação de tijolos (Eliche-Quesada et al., 2011; Muñoz Velasco et al., 2014), em painéis de isolamento acústico (Yun et al., 2020) e em painéis biocompósitos reforçados com fibras (Nguyen; Nguyen, 2021). Além disso, os materiais produzidos pela incorporação de SCG em argamassas hidráulicas naturais e geopolímeros foram testados com base em metodologias multicritério, destacando o potencial sustentável destas últimas para a construção (La Scalia et al., 2021).

Um estudo demonstrou que a adição de SCG melhora o desempenho técnico e a sustentabilidade das argamassas – aumentando a absorção de água, melhorando o isolamento térmico e reduzindo o impacto ambiental – com apenas 5% de SCG resultando em uma redução significativa na condutividade térmica (La Scalia et al., 2021). Os resíduos de café também foram reutilizados de forma eficiente para a fabricação de

termoplásticos (biocompósitos verdes) (Saeli et al., 2022) e materiais geopoliméricos verdes (Saeli et al., 2023) incorporados em argamassas convencionais à base de cal para melhorar o desempenho energético na construção civil. A viabilidade do resíduo de café como substitutos parciais dos ligantes foi evidenciada por testes iniciais que mostraram boas propriedades mecânicas e resistência à compressão quando misturados ao concreto reciclado (Vardon et al., 2013). Além disso, estudos sobre concreto reciclado reforçado com fibras mostram que o uso de aditivos orgânicos pode melhorar a ductilidade e reduzir o impacto ambiental da construção (Wang et al., 2024a). Normalmente, o agregado de concreto reciclado é composto por agregados finos (0,4 a 4,75 mm) e grossos (5,0 a 31,5 mm), e possui maior absorção de água e menor densidade aparente em comparação com o agregado natural devido à argamassa velha colada (Wang et al., 2024a). Os compósitos geopoliméricos de engenharia já testados são formados por precursores de areia de sílica, ativadores alcalinos e fibras, apresentando excelente desempenho mecânico, alta ductilidade e resistência, além de diversas características de fissuração (Elmesalami; Celik, 2022).

Pesquisas recentes mostraram que a inclusão de materiais reciclados de alta tenacidade no concreto pode afetar seu desempenho mecânico em um nível microscópico. Com base nessas questões, a tomografia computadorizada (TC) 4D tem sido utilizada para investigar mecanismos de deterioração e comportamento de interface em agregados reciclados (Wang et al., 2024a; Wang; Du, 2024). Um dos primeiros estudos a combinar TC com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) identificou e diferenciou as fases agregadas do concreto, utilizando métricas para rastrear trincas e vazios no material (Hong et al., 2019). A análise, baseada nas dimensões fractais e nos valores médios da escala de cinza, confirmou a viabilidade desse método para descrever danos internos no concreto. Os testes de TC 4D in-situ, realizados durante o teste de divisão, forneceram uma descrição detalhada da deformação das fibras de aço e sua contribuição para a inibição da propagação de trincas (Yang et al., 2020). A modelagem em mesoescala usando TC também investigou a relação das propriedades do material com as características de resistência e dano, além de explorar o impacto de fatores como atrito, taxa de carregamento e variabilidade aleatória (Homel et al., 2022). Embora ainda em fase de desenvolvimento, o teste de TC 4D in-situ, uma ferramenta emergente de visualização de mesoescala, fornece informações valiosas para simulações numéricas,

permitindo a previsão de cenários com diferentes parâmetros em estudos futuros (Nguyen et al., 2018).

2.4.5 Métodos de Conversão Energética

A conversão de energia pode ser definida como o processo de transformar uma forma de energia em outra, sendo o tipo de transformação delimitado pelo uso da energia (Kirsanovs et al., 2017). Em busca de formas de produção de energia sustentável, a conversão de energia através do uso de biomassas é extremamente relevante, visto que os métodos são variados e podem ser aplicados a diversos tipos de biomassa (Jahirul et al., 2012). SCG é considerada promissora nesse cenário, composta por materiais orgânicos como celulose, hemicelulose e rica em carbono, o que faz dessa biomassa um excelente produto para a conversão de energia. Os cinco principais métodos são: combustão direta, gaseificação, pirólise, fermentação e digestão anaeróbica (Pambudi; Saechua; Jongyingcharoen, 2024).

Nos sistemas de cogeração de energia, a combustão direta é utilizada. Trata-se de um processo simples que depende do teor de umidade da borra, mas, em um sistema com a biomassa previamente seca, a borra apresentará um alto teor calorífico. O processo de gaseificação, que converte a borra em gás de síntese (syngas), ocorre através de uma reação de alta temperatura com controle de oxigênio. O gás é composto por uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). O syngas pode ser utilizado em motores de combustão interna, bem como em turbinas a gás.

A pirólise é definida como um processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio. Quando a borra de café é submetida à pirólise, pode resultar em bio-óleo, que pode ser utilizado como combustível. Outro produto obtido na pirólise é o biogás, que pode ser usado na combustão e geração de eletricidade. O último produto que pode ser obtido é o biochar. Para a produção de biocombustíveis líquidos, a fermentação da borra é um processo extremamente utilizado. Os microrganismos convertem os açúcares da biomassa em etanol ou outro combustível líquido. Para que o processo fermentativo ocorra de forma eficiente, a hidrólise pode ser realizada para liberar os níveis de celulose e hemicelulose presentes na biomassa. A digestão anaeróbica também é um processo que pode ser realizado para a obtenção de biogás a partir da borra de café. Nesse processo, os microrganismos decompõem a matéria orgânica em um ambiente sem oxigênio, resultando na produção do gás.

2.4.6 Impactos ambientais e sustentabilidade

O uso da borra de café gasta como biomassa tem um impacto significativo na redução de emissões dos gases de efeito estufa (GEE). Quando é descartada incorretamente, por algumas reações a borra de café acaba liberando metano (CH₄), um dos gases de efeito estufa mais preocupantes (Ma et al., 2019; Paul; Dutta, 2018). Ao reaproveitar a borra de café gasta como biomassa para a produção de bioenergia, esse material é usado e convertido para gerar algum produto. Essa conversão não apenas impede a liberação de metano, mas também substitui o uso de combustíveis fósseis, que são grandes emissores de dióxido de carbono (CO₂) (Veitía-de-Armas et al., 2024b; Zheng et al., 2024). Isso faz com que reduza a emissão de gases do efeito estufa. Dessa forma, a utilização da borra de café como biomassa contribui para a melhora do meio ambiente, assim também reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e diminuindo a pegada de carbono associada a esses resíduos.

A utilização da borra de café gasta como biomassa traz benefícios significativos para a gestão de resíduos agrícolas, contribuindo para a redução do desperdício. Grandes quantidades de borra de café são descartadas como lixo diariamente, o que representa um desafio tanto para o meio ambiente quanto para os sistemas de gestão de resíduos. Quando esse subproduto, largamente gerado pelas indústrias, residências domésticas e setores comerciais, é reaproveitado, transforma-se em um recurso valioso, diminuindo a quantidade de lixo enviada para aterros sanitários. Esse reaproveitamento também é um exemplo claro de economia circular, onde os resíduos, em vez de serem descartados, são transformados em novos produtos. No caso da borra de café, ela pode ser convertida em bioenergia ou em outros produtos, como biocombustíveis e fertilizantes. Isso ajuda a otimizar o uso dos recursos já disponíveis, além de reduzir a necessidade de criar novos materiais, o que diminui o impacto ambiental.

Dar um novo valor para a borra de café gasta, como uma biomassa, é uma prática que envolve vários aspectos, como a sustentabilidade ambiental, e impacta a economia. Isso faz com que seja reduzida a pegada de carbono, já que se transforma um resíduo, que iria para o lixo, em energia limpa e renovável. Assim fazendo com que haja uma redução das emissões de gases de efeito estufa, já que diminui a necessidade da dependência de combustíveis fósseis. Contudo, o uso da borra de café como biomassa pode gerar novas oportunidades econômicas, especialmente para comunidades produtoras de café, ao criar

uma demanda adicional por esse subproduto. Isso também pode incentivar práticas agrícolas mais sustentáveis e o desenvolvimento de tecnologias de energia limpa. Isso também implica em práticas de desenvolvimento agrícolas mais sustentáveis (Tamilselvan et al., 2024).

2.4.7 Aplicações de bioenergia e estudo de caso

Um exemplo prático de como resíduos de borra de café podem ser aproveitados na produção de energia envolvendo uma abordagem de biorrefinaria em cascata, conforme demonstrado em um estudo recente (Battista et al., 2021). Nesse projeto, o foco foi na transformação da borra de café em biodiesel, açúcares fermentescíveis e biometano. O processo começou com a extração dos óleos presentes na borra, que foram então convertidos em biodiesel por meio de uma reação de transesterificação, atingindo um rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos de até 86%. Em seguida, o material sólido remanescente foi processado para a liberação de açúcares fermentáveis, que têm aplicações em fermentações para a produção de biocombustíveis. A última etapa envolveu a conversão do resíduo sólido final em biometano. Esse estudo mostra como é possível não apenas gerar produtos de alto valor agregado a partir da borra de café.

Outro exemplo de sucesso foi observado em um estudo sobre a produção integrada de gás de síntese e biodiesel a partir de resíduos de café usados (Tinoco-Caicedo et al., 2021). Nesse trabalho, resíduos de café foram utilizados como matéria-prima em um processo que combinou a produção de gás de síntese e biodiesel, com análise dos custos e da eficiência energética. O processo revelou que a secagem dos resíduos foi um fator determinante. Além disso, ao ajustar a temperatura do estado morto, houve uma redução nos custos específicos de produção do gás de síntese e do biodiesel.

Um exemplo de implementação em larga escala é um estudo que focou na secagem de borras de café para melhorar a produção em larga escala de alguns biocombustíveis (Gómez-De La Cruz et al., 2015). Devido ao alto teor de umidade das borras então o processo de secagem é uma etapa crucial para a utilização da borra de café gasta. O estudo testou a secagem em diferentes temperaturas (entre 100°C e 250°C) e espessuras de amostra para encontrar a melhor forma de otimizar o processo. O modelo Gaussiano de Dois Termos mostrou os melhores resultados na previsão das curvas de secagem, e foram calculadas as taxas de secagem e as difusividades de umidade para várias condições. O trabalho enfrentou diversos desafios, principalmente devido ao alto

teor de umidade das borras de café, que varia entre 55% e 80%, tornando a secagem um processo complicado. Foi necessário ajustar condições como temperatura e espessura da amostra para otimizar a secagem, em contrapartida pode representar um alto custo energético. A escolha do modelo Gaussiano de Dois Termos para ajustar as curvas de secagem também foi um desafio técnico. Apesar dos desafios enfrentados, o estudo demonstrou que as borras de café têm grande potencial como biomassa para biocombustíveis em grandes escalas de produção.

SCG também pode ser uma solução sustentável para a indústria cosmética. Com o aumento da demanda por produtos naturais, o óleo extraído das borras pode ser usado para fins cosméticos (Lourith et al., 2022). O trabalho mostrou que a SCG usada possui altos teores de ácidos graxos, como palmítico e linoleico. Em testes, um removedor de maquiagem feito com 40% de óleo de café retirado das borras, demonstrou uma eficácia em torno de 90% na remoção de maquiagem. Tais aplicações não só mostram o potencial do óleo de café como um agente de limpeza eficiente, mas também destaca sua importância como uma alternativa sustentável para a indústria de cosméticos. Aproveitar os resíduos de café pode ajudar a minimizar o desperdício, mas também pode oferecer uma opção rentável e ambientalmente amigável para criar diferentes produtos.

2.4.8 Indicadores econômicos

A economia circular tem ganhado destaque como alternativa à economia linear, pois busca substituir os recursos naturais por meio da reciclagem, contribuindo para a preservação desses recursos, e no caso do SCG, funciona por meio de um sistema fechado de reciclagem, destinado à geração de energia, combustíveis e produtos de valor agregado (Cristóbal et al., 2018; Rajesh Banu et al., 2021). A viabilidade econômica da produção de biocombustíveis depende de fatores como o custo das matérias-primas, transporte e processo operacional, sendo o uso de matérias-primas de baixo custo, como o SCG, um fator positivo, além de poder ser convertido em produtos de alto valor nas biorrefinarias (Zabaniotou; Kamaterou, 2019). Foi relatado que o custo médio de coleta e processamento de SCGs para aplicações industriais varia de US\$ 50 a US\$ 100 por tonelada (Vardon et al., 2013), enquanto produtos derivados, como biochar e biodiesel, podem atingir valores comerciais significativamente mais altos, tornando o processo economicamente viável.

Outro estudo avaliou uma planta de pirólise autônoma, alimentada por borra de café de cafeterias em uma cidade grega de 150.000 habitantes, com capacidade para processar 2566 toneladas ao ano de SCG e uma receita estimada de 47 euros por tonelada (Matrapazi; Zabaniotou, 2020). Com foco na produção de bioenergia, a pesquisa destacou a viabilidade do projeto, evidenciando a pirólise do SCG como uma solução eficiente de economia circular e inovação ecossocial no setor de cafeterias. Em uma análise técnico-econômica da biorrefinaria de café para biodiesel, foi considerado o preço de 0,8 \$/kg de biocombustível em 2018, com uma produção estimada de 42.000 toneladas ao ano (Kookos, 2018). Os resultados indicaram que a valorização do SCG, aliada à recuperação eficiente de compostos bioativos, torna a conversão economicamente viável em larga escala. A recuperação de compostos bioativos do SCG provavelmente se concentraria na obtenção de ácido clorogênico, devido ao seu alto valor de mercado, que é o principal impulsionador econômico que justificaria sua extração (Barcellos Silva et al., 2024). O café e seus resíduos, especialmente SCGs, são fontes abundantes de compostos fenólicos, como o ácido 5-O-cafeoilquínico, também conhecido como ácido clorogênico, que tem aplicações como antioxidante, conservante de alimentos, tratamento médico e é comercializado como suplemento para emagrecer (Burniol-Figols et al., 2016).

A conversão de SCG desengordurado em biorrefinarias pode gerar calor e energia, promovendo a sustentabilidade ao ser usado na secagem da matéria-prima e na geração de eletricidade; no entanto, um sistema centralizado de coleta e separação é necessário para otimizar a lucratividade e a eficiência da planta (Kookos, 2018). As técnicas de extração de bioprodutos SCG também são essenciais para a operação de biorrefinarias. Técnicas envolvendo microondas, ultrassom, solventes orgânicos, fluidos supercríticos e líquidos pressurizados foram relatadas para a extração de bio-óleo do SCG para reduzir o uso de solventes e o tempo de extração e melhorar a produtividade e a qualidade do extrato (Araujo et al., 2022b). Uma análise econômica da extração supercrítica de bioprodutos SCG resultou em um lucro líquido de 56,6 milhões de euros (DE MELO et al., 2014).

Uma estimativa relatada na literatura (Kamil et al., 2019) indicou que uma usina de biodiesel de 8000 t/ano nos Emirados Árabes Unidos pode gerar 47.600 t/ano de pellets de SCG, com receita de US\$ 4.188.800, além de reduzir as emissões de CO₂ em 80% em relação ao diesel de petróleo (Kamil et al., 2019).

Uma avaliação da extração de pigmentos e extratos de SCG mostrou que esses compostos possuem grande potencial de rentabilidade, com produção 40 vezes maior que

a de energia elétrica e que os polifenóis extraídos por extração líquida pressurizada oferecem benefícios à saúde e podem ser utilizados como matéria-prima na indústria de química fina (Taifouris; Corazza; Martín, 2021). No entanto, a comercialização de compostos bioativos ainda é limitada à escala laboratorial, e sua industrialização, com maior valor econômico, define os arranjos para a biorrefinaria, exigindo pesquisas para a recuperação eficiente de compostos SCG e uma conversão mais econômica (Kookos, 2018).

Embora algumas pesquisas já tenham explorado biorrefinarias de diversas fontes de resíduos (Dewi et al., 2025; Katakajwala; Venkata Mohan, 2022; Liao et al., 2024; Santos et al., 2017), a biorrefinaria SCG é pouco estudada, embora tenha grande potencial para converter coprodutos de alto valor e oferecer benefícios ambientais, transformando, por meio da reciclagem, um subproduto frequentemente descartado. Nesse sentido, uma análise indicou que a biorrefinaria de gaseificação SCG é viável para a produção de hidrogênio, embora não considere bioprodutos de maior valor, e que, nas biorrefinarias de resíduos alimentares, as opções mais rentáveis estão associadas a economias de escala (Cristóbal et al., 2018).

2.4.9 Desafios e perspectivas futuras em SCG

A composição enriquecida do SCG pode contribuir para o aumento das fontes de energias renováveis e se tornar uma fonte de matéria-prima para bioprodutos de alto valor agregado, como compósitos, biopolímeros, suportes de catalisadores, no qual carboidratos, lipídios e proteínas, sendo esses derivados do SCG considerados os componentes preferidos para a biorreciclagem. SCG tem potencial para ser valorizado e ser aplicado em uma variedade de processos, incluindo a sua conversão em bioprodutos de valor agregado e bioenergia, o que pode representar ganhos positivos e efeitos benéficos para o meio ambiente, a saúde humana e a sociedade. Apesar dos avanços, algumas dificuldades ainda persistem, como a coleta e o manuseio das amostras, considerando questões de sustentabilidade, segurança e o impacto econômico de todo o processo, que são os principais desafios a serem superados. Isso inclui as tecnologias de extração e conversão de seus componentes para as mais diversas utilidades possíveis. A natureza variável do SCG derivada de fatores como o tipo de grão de café originado, o método de preparo e a presença de aditivos da bebida do café, devem ser levados em consideração, pois resulta em matérias-primas com características distintas, tornando o processamento e a valorização de SCG mais desafiador.

2.5 CONCLUSÃO

A reutilização de resíduos de SCG é uma estratégia sustentável para o descarte ambientalmente correto de resíduos de café e pode contribuir para uma bioeconomia circular. Assim, este estudo conclui com alguns pontos principais:

- Uma análise bibliométrica revelou um aumento nas publicações sobre o tema, com periódicos como o *Journal of Cleaner Production* e o *Bioresource Technology* liderando em número de artigos. A Coreia do Sul emergiu como pioneira na produção de artigos, superando outros países como China e Itália. A Erciyes Univ se destacou como a instituição com o maior número de publicações, e a atabani ae foi o autor mais citado. As áreas de publicação apresentaram aplicações diversas e uma abordagem multidisciplinar, com muitos artigos sobrepostos em diferentes áreas de interesse.
- Produção de bioenergia, bioprodutos e biorremediação ambiental são áreas emergentes na pesquisa sobre SCGs. Nesse contexto, destacam-se aplicações como a produção de biochar, biogás, extração de bioativos por biorrefinaria de SCG e o aprimoramento de materiais poliméricos para construção verde. As variáveis naturais dos SCGs e as rotas de extração de seus componentes para a conversão em produtos de valor agregado ainda representam alguns dos desafios mais significativos nessa área de pesquisa.
- Estudos demonstram que, por meio de biorrefinarias, é possível recuperar quase que integralmente esse resíduo, possibilitando sua aplicação na produção de bioprodutos, como biocombustíveis, adsorventes, biochar, materiais de construção, cosméticos e bioenergia. Esses avanços reduzem custos, minimizam impactos ambientais e promovem alternativas sustentáveis aos materiais convencionais baseados em fontes fósseis. No entanto, a maioria das pesquisas ainda está em fase laboratorial, necessitando de estudos em escala piloto para garantir sua viabilidade industrial.

Esta revisão aponta que, apesar das múltiplas possibilidades de aplicação dos SCGs, pesquisas futuras devem se concentrar na extração de compostos bioativos de alto valor e na expansão da produção de bioenergia, consolidando os SCGs como um recurso estratégico para a transição para uma economia mais sustentável.

CAPÍTULO 3

Este capítulo corresponde ao artigo de pesquisa submetido na revista ChemSusChem da editora Wiley

Borra de café usada como um catalisador eficiente para produção de hidrogênio alimentado por energia solar por meio da hidrólise de borohidreto de sódio

RESUMO

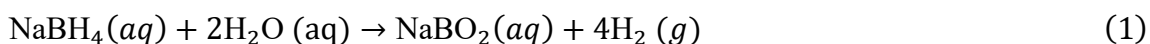
No presente estudo, a borra de café desengordurada (DSCG) foi tratada quimicamente e usada como suporte para um catalisador metálico à base de níquel (Ni^{2+}). Este trabalho tem como objetivo demonstrar que Ni-DSCG pode ser usado como um biocatalisador para produzir hidrogênio por meio da reação de hidrólise de borohidreto de sódio (NaBH_4) em um sistema alimentado por energia solar. Para produzir hidrogênio por meio da hidrólise de NaBH_4 , a SCG foi pré-tratada com uma solução alcalina de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 4,3% v/v), seguida por um tratamento ácido com 15% de ácido fosfórico (H_3PO_4) para modificar suas propriedades estruturais. Análises elementares de Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS) foram realizadas para caracterização completa das amostras de biocatalisadores sintetizados. O gás hidrogênio produzido foi confirmado por análise de cromatografia gasosa (GC). A reação de hidrólise de NaBH_4 foi otimizada pelo método Taguchi, e uma conversão de 619,5 mL de hidrogênio foi obtida sob as condições ótimas de reação de: 45 minutos, concentração de borohidreto de sódio de 5% (m/v), massa de biocatalisador de 30 mg e temperatura de 60 °C. Concluindo, a taxa máxima de produção de hidrogênio através da reação de hidrólise de NaBH_4 por este catalisador foi encontrada em $710 \text{ mLH}_2\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$. Em conclusão, as análises de caracterização confirmaram as propriedades físicas e químicas dos materiais analisados, destacando os efeitos positivos dos tratamentos químicos e térmicos na melhoria da superfície de contato e no aumento dos sítios ativos do catalisador. Embora a concentração do H_2 tenha sido confirmado por CG, a pureza do gás foi limitada por questões técnicas, sendo recomendado o uso de purga com gás inerte em testes futuros. Com a otimização da reação através do método Taguchi foi encontrada uma energia de ativação de $30,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o catalisador sintetizado. O SCG puro demonstrou propriedades catalíticas, mas inferiores ao Ni-DSCG, possivelmente devido à sua composição química complexa. Além disso, a miniusina fotovoltaica gerou energia suficiente tanto para produzir o catalisador quanto para alimentar o sistema reacional, pondo em evidência a sustentabilidade do sistema utilizado.

Palavras-chave: Borra de café gasta. Borohidreto de sódio. Geração de hidrogênio. Hidrólise. Catalisador metálico. Método Taguchi.

3.1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio (H₂) emerge como uma "promissora fonte energética futura", graças ao seu elevado teor energético, sua abundância no planeta e sua não emissão de gases poluentes (Agaton; Batac; Reyes, 2022; Miao et al., 2023; Otto et al., 2022). Até 2050, estima-se que a demanda global por hidrogênio verde possa chegar a 610 milhões de toneladas métricas por ano (Hilali; İşiker; Ulker, 2024). Os investimentos totais ultrapassarão os 300 bilhões de dólares em despesas até 2030 (Ma et al., 2024).

Em torno do hidrogênio são levantados desafios que incluem a produção, armazenamento e transporte, sendo fundamental a utilização de métodos energeticamente eficientes (Di Nardo et al., 2023; Negro; Noussan; Chiaramonti, 2023). Geralmente são usados tanques de alta pressão, hidretos químicos e borohidreto metálico, entre outros, para o armazenamento de hidrogênio (Zavala et al., 2025). Recentemente, diversos materiais de armazenamento de hidrogênio (Drawer; Lange; Kaltschmitt, 2024; Ma et al., 2024), têm sido amplamente estudados, especialmente os hidretos feitos à base de boro (Castilla-Martinez et al., 2021; Yadav et al., 2024; Zhang et al., 2023). Destes, os compostos químicos mais estudados são NaBH₄, LiBH₄, LiH, NaH, NH₃BH₃, CaH₂ e MgH₂ (Alaide de Oliveira et al., 2023; Fangaj; Ceyhan, 2020). Tais compostos, além de possuírem alta capacidade de armazenamento de hidrogênio, são muito estáveis em condições alcalinas e à temperatura ambiente, permitindo a liberação de hidrogênio gasoso por meio de uma reação química não reversível (Fangaj; Ceyhan, 2020). Entre os hidretos químicos mais utilizados, o borohidreto de sódio (NaBH₄) destaca-se como um dos mais populares, devido ao seu elevado potencial para o armazenamento de hidrogênio (Fangaj; Ceyhan, 2020). O seu uso apresenta várias vantagens, a saber; é uma solução alcalina que possui alta estabilidade e capacidade teórica (de até 10,8% em peso) de armazenamento de hidrogênio (Saka; Kaya; Bekiroğullari, 2020), os subprodutos sólidos, constituídos principalmente por metaborato de sódio, podem ser reciclados (Alaide de Oliveira et al., 2023), e o hidrogênio gerado pode ser controlado (Fangaj; Ceyhan, 2020). Numa reação de hidrólise, isto é, quando o borohidreto de sódio reage com água, metade do hidrogênio liberado vem de moléculas de água. A Equação 1 expressa a reação de hidrólise de borohidreto de sódio, em presença de um catalisador, e os subprodutos gerados.



Esta reação de catálise com borohidreto de sódio foi investigada pela primeira vez na década de 1950 (Schlesinger et al., 1953). Os pesquisadores Schlesinger e colaboradores descobriram que, na ausência de catalisadores, a taxa de produção de hidrogênio diminui drasticamente (Schlesinger et al., 1953). Este achado agregou entendimento de que apesar da hidrólise ser uma reação exotérmica, liberando hidrogênio mesmo a uma temperatura baixa de 0 °C, a taxa de produção de hidrogênio não é satisfatória sem a presença de um catalisador à temperatura ambiente (Schlesinger et al., 1953). Assim é necessário a utilização de um catalisador eficiente para atingir a hidrólise desejada do borohidreto de sódio e, conseqüentemente, melhorar a liberação do gás. De lá para cá, muitos estudos concentraram-se no tipo, na estrutura e processos de síntese de catalisadores afim de se melhorar os processos de reação catalítica (Alaide de Oliveira et al., 2023; Bekiroğullari; Kaya; Saka, 2019; Fangaj; Ceyhan, 2020; Kaya, 2020; Saka; Kaya; Bekiroğullari, 2020).

Muitos métodos de preparação de catalisadores são usados para reação com NaBH_4 , e no geral podem ser categorizados em suportados (heterogêneos) e não suportados (homogêneos) (Saka; Kaya; Bekiroğullari, 2020). Todavia estes processos consideram ainda outros problemas como aglomeração das espécies catalíticas e a possibilidade de reutilização dos catalisadores (Fangaj; Ceyhan, 2020). Os catalisadores suportados são, de longe, os mais comuns na catálise química, especialmente na catálise heterogênea, devido às suas propriedades vantajosas. As espécies catalíticas ativas que os compõem, geralmente íons ou óxidos de metais de transição, mesmo quando presentes em pequenas quantidades na superfície de sólidos porosos e inertes, exibem elevada atividade catalítica (Bekiroğullari; Kaya; Saka, 2019). O níquel (Ni) é o metal de transição que figura entre as espécies catalíticas mais ativas para catalisadores em reações de catálise (Ananikov, 2015) devido ser um metal barato, estável e uma boa alternativa aos metais preciosos platina (Pt), paládio (Pd) e rutênio (Ru) (Ananikov, 2015).

Alta estabilidade química, baixa resistência, facilidade de recuperação e baixo custo são propriedades preferidas de catalisadores heterogêneos suportados em materiais sólidos à base de carbono e por vezes superiores aos catalisadores homogêneos baseados em ácidos ou bases químicas (Kaya, 2020b). Suportes de carvão ativado, sílica, MgO , TiO_2 , argilas, óxidos de alumínio e entre outros (Kaya, 2020b). Entre esses materiais, o carvão ativado é o mais utilizado, porém os custos elevados de sua produção, devido aos

seus valores de alta temperatura, levam à consideração de outras alternativas (Kaya, 2020b).

O uso de biomassa baseada em resíduos orgânicos como material de suporte pode não apenas reduzir os custos de produção, mas também resultar na produção de catalisadores mais ecológicos (Eloffy et al., 2022; Kaya, 2020; Lepage et al., 2021). Dentre os resíduos orgânicos, a borra de café é uma biomassa produzida em grande escala diariamente em residências, comércios e pela indústria. Neste trabalho denominou-se a borra de café pura de SCG, uma sigla proveniente de seu significado da língua inglesa “Spent Coffee Grounds” (SCG), e de maneira semelhante para a borra de café desengordurada a sigla DSCG originada do termo “Defatted spent coffee grounds” (DSCG). SCG é gerado, portanto, após a preparação da bebida do café, sendo produzido em abundância, com um volume global que ultrapassa 8 milhões de toneladas globais anuais (Yusufoglu et al., 2024). Foi reportado que 50% dos subprodutos gerados no pós-processamento do grão de café são descartados como resíduos após a extração, representando um desafio ambiental significativo, especialmente devido ao despojo em aterros sanitários e à lenta degradação desses materiais que podem resultar em poluição (Dari et al., 2025). Com isso, este estudo investigou o uso de borra de café desengordurada como suporte para um catalisador metálico à base de níquel, aplicado na geração de hidrogênio, um vetor energético limpo, por meio da reação de hidrólise de hidreto químico rico em H₂, o borohidreto de sódio comercial. A reação foi otimizada utilizando o método Taguchi, a fim de determinar as condições experimentais ideais para a produção de hidrogênio. O processo foi conduzido em um sistema alimentado por eletricidade gerada por uma miniusina solar local, com a energia solar também sendo empregada nas etapas de síntese do catalisador.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Materiais

SCG foi coletada em lanchonetes da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira - UNILAB (Ceará, Brasil). As SCG utilizados no experimento foram coletados de resíduos comerciais gerados após o preparo do café. Os reagentes utilizados, como ácido orto-fosfórico P.A (H₃PO₄) (85%) e borohidreto de sódio (NaBH₄) (98%), foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). O hidróxido de sódio (NaOH) (98%) e sulfato de níquel II hexahidratado (NiSO₄.6H₂O), foram adquiridos da

Dinâmica (São Paulo, Brasil). A água destilada foi produzida por um sistema de purificação de água tipo Pilsen (Novatécnica-NT425, SP, Brasil). Todos os demais reagentes químicos utilizados são de grau analítico. Os softwares Statistica 10 (Statsoft, Tulsa, EUA) e Minitab 19 (Pensilvânia, EUA) foram utilizados para a elaboração do delineamento experimental baseado no método Taguchi.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Preparação do suporte do catalisador metálico

Após a coleta, SCG foi lavada três vezes com água destilada e levada para secar em uma estufa (SOLAB-SL102, SP, Brasil) a 100 °C durante 6 horas por três dias consecutivos. Posteriormente, SCG seca foi armazenada em um dessecador de vidro até o momento de uso, evitando contato maior com a umidade do ar (Robles et al., 2022).

A SCG seca foi submetida a um tratamento alcalino adotado em estudos anteriores (Correia et al., 2013; De Souza et al., 2016), com algumas modificações. Nesta etapa, SCG seca passou por um pré-tratamento mecânico, que envolveu a moagem em um processador industrial (Vitalex-LQI08, SP, Brasil) seguida pela separação granulométrica por peneiras do tipo Mesh com tamanho médio de partícula variando de 0,053 a 0,5 mm.

Em seguida, 10 g de SCGs secas, e em grânulos finos, foram tratadas com 40 mL de solução de peróxido de hidrogênio alcalino. A referida solução de peróxido de hidrogênio (4,3% v/v) foi previamente preparada e ajustada para um meio básico (pH 11,5), utilizando NaOH 6 M. Logo, o tratamento do suporte baseado em SCG foi conduzido em agitador orbital (Novatécnica NT715, SP, Brasil) a 35 °C por 6 horas e 200 rpm. Esta etapa foi aplicada com o objetivo de solubilizar as frações de lignina e lipídios presentes em SCG, visando obter um material de suporte com mais porosidade e, conseqüentemente, favorecer a acessibilidade dos íons metálicos ao suporte celulósico (De Souza et al., 2016).

Após o tratamento alcalino, o material sólido resultante foi recolhido por meio de filtração simples, lavado três vezes com água destilada, seco em estufa a 80 °C por 24 horas e armazenado em um dessecador de vidro. Este material sólido, de borra de café gasta desengordurada (DSCG), atuará como suporte para o catalisador metálico a base de níquel.

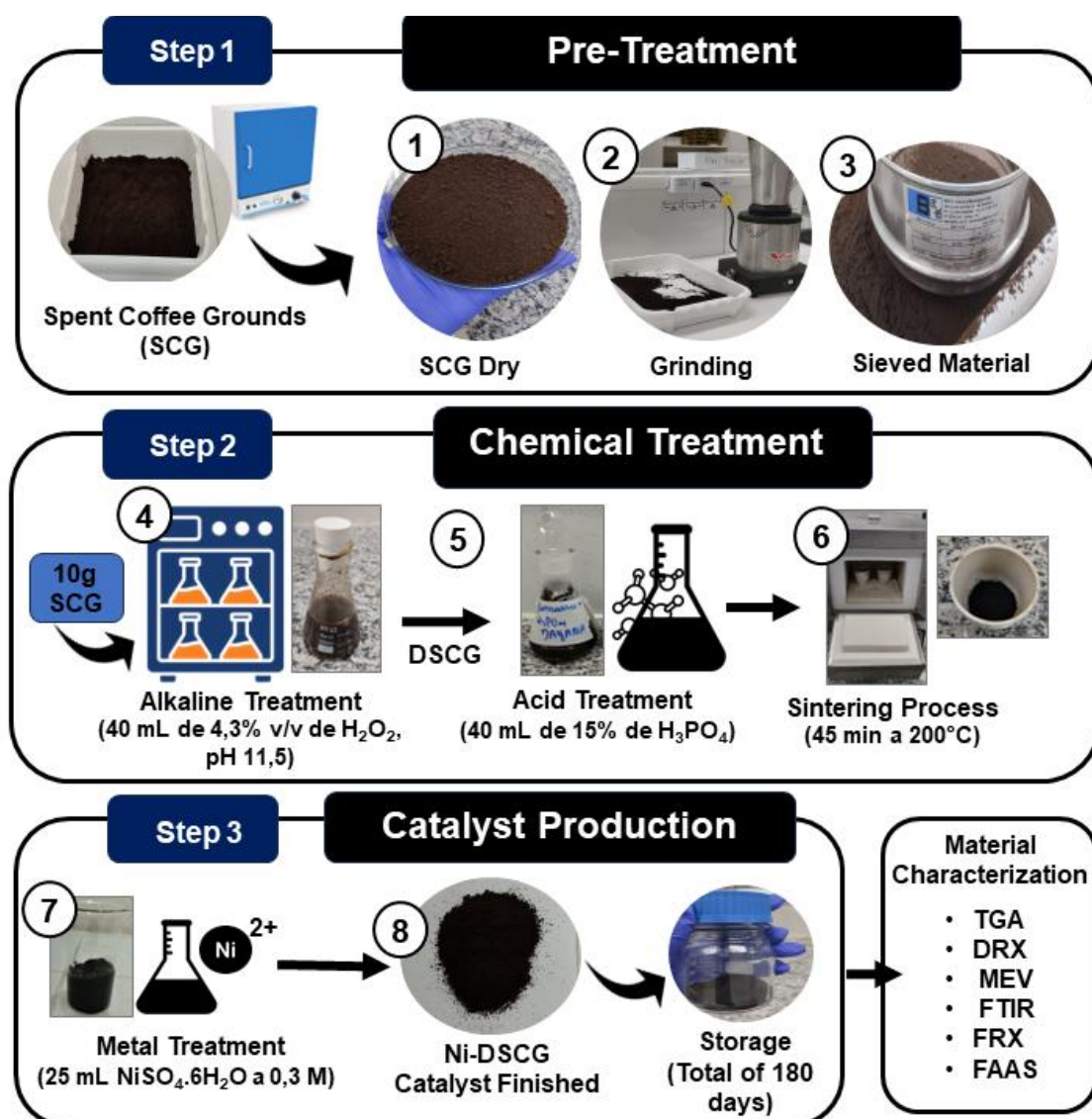
3.2.2.2 *Preparação do catalisador metálico*

O procedimento adotado para o preparo do catalisador metálico seguiu metodologia descrita na literatura (Fangaj; Ceyhan, 2020; Kaya, 2020b; Saka; Kaya; Bekiroğullari, 2020), com adaptações. Inicialmente, 10 g do suporte de SCG tratado são colocados em um erlenmeyer de 125 mL e adicionados 40 mL de uma solução de 15% de H_3PO_4 . Em seguida, essa mistura é submetida à agitação magnética a 200 rpm por 10 minutos. Após, a mistura é deixada em repouso à temperatura ambiente, com um tempo de impregnação de 24 horas, e posteriormente, é filtrada, separando o suporte sólido da solução. O suporte sólido então é lavado três vezes com água destilada e levado para secar na estufa a 80°C por 24 horas. Em seguida, o suporte sólido, acondicionado em cadinho cerâmico, é sinterizado em forno mufla por 45 minutos a 200°C.

Na etapa seguinte, 9 g do suporte sólido modificado com H_3PO_4 são colocados em um erlenmeyer de 125 mL e adicionado os íons metálicos Ni^{2+} liberados por solução de 25 mL de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ a 0,3 M. Para a adsorção dos íons metálicos no suporte, essa mistura foi bem agitada e mantida a 60 °C por 24 horas. Após, a secagem é feita à temperatura ambiente, adicionando-se 20 ml de água destilada às amostras secas para dispersão. No próximo passo, o metal da mistura é submetido a uma redução com uma solução de 20 mL de $NaBH_4$ a 1%.

O precipitado formado é lavado três vezes com água destilada para retirar qualquer resquício de ácido, e deixado secar em estufa a 110 °C durante 2 horas. Por fim, o catalisador Ni-DSCG produzido é armazenado em um ambiente fechado para evitar a oxidação, garantindo sua preservação para uso posterior. Toda a síntese do catalisador metálico, incluindo o proessamento de SCG, seguiu as diretrizes descritas em literatura, com algumas adaptações necessárias para atender às condições experimentais, conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10. Esquematização metodológica dos processos físicos e químicos aplicados no processamento de borra de café gasta (SCG) para a síntese do catalisador metálico a base de Ni^{2+} em suporte de borra de café desengordurada (DSCG).



Fonte: Autora (2025).

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a comprovação da estabilidade térmica das amostras foi utilizado o equipamento Netzsch Jupiter 449 STA (Simultaneous Thermal Analysis, seguindo metodologia reportada na literatura (Melo et al., 2024b)). Amostras dos materiais foram medidas na faixa de 30-200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (purga de 50ml/min para cada amostra até 20ml/min). Cadinhos de alumínio com resistência a 600°C com perfuração da tampa foram utilizados.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Um difratômetro de raios X de pó X'Pert MPD (Panalytical), com uma faixa de varredura de $2\theta = 20 - 80^\circ$, foi empregado para analisar as amostras, seguindo metodologia reportada na literatura (Melo et al., 2024b). Utilizou-se um tubo CuK α (1,54059 Å) para as amostras dos materiais, operando a 40 kV e 30 mA, e faixa de varredura de $20^\circ - 100^\circ$. Obteve-se os padrões de difração através de Geometria Brentano Bragg em modo contínuo com velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e tamanho de passo de $0,02^\circ (2\theta)$. Para a interpretação e análise dos dados de difração foi aplicado a estrutura de refinamento de Rietveld utilizando o programa Maud®.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O perfil físico morfológico das amostras foi obtido através de microscopia eletrônica de varredura fotomicrografias, seguindo metodologia reportada na literatura (Melo et al., 2024b). Utilizou-se o equipamento INSPECT S50 EIF, com operação a 20 Kv e 0,7 torr.

3.3.4 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a investigação da ativação do suporte de SCG foi feita a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), seguindo metodologia reportada na literatura (Melo et al., 2024b). Um espectrofotômetro com transformadas de Fourier (VERTEX 70-Bruker Optics), refletância total atenuada com (FTIR-ATR) foi utilizado sob uso de cristal ZnSe, na faixa de comprimento de onda de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X (XPS) foi utilizada para determinar a especiação de elementos ativos de catalisadores, e seguiu metodologia reportada na literatura (Melo et al., 2024b). Geralmente, esta técnica é aplicada para a identificação da composição química de catalisadores e a determinação da especiação quantitativa e qualitativa dos grupos funcionais ativos dos materiais tomados para análise.

3.3.6 Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS)

Para determinar o teor de níquel no catalisador foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS), reportada na literatura (Faghihian et al., 2009; Messele; Asres; Hiruy, 2024). O procedimento é iniciado pela digestão ácida de 600 mg de catalisador metálico sintetizado em 20 mL de água régia (3:1 v/v de HCl:HNO₃, concentrados) e lidas no espectrofotômetro, nos respectivos comprimentos de onda. As análises foram realizadas usando um espectrofotômetro de absorção atômica modelo SpectrAA 220 FS da Varian.

3.4 Caracterização do gás gerado

A análise do gás foi feita qualitativamente, com a finalidade de verificar a presença de hidrogênio no gás gerado por meio do sistema. Bags foram usadas para a coleta do gás feita logo após a sua liberação na reação de hidrólise de borohidreto de sódio catalisada pelo catalisador Ni-DSCG sintetizado. Nesta etapa, as condições reacionais aplicadas seguiram às condições ótimas obtidas através do delineamento experimental Taguchi.

3.4.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A ionização de descarga de barreira dielétrica (BID) é um método de detecção altamente sensível aplicado em cromatografia gasosa para a quantificação de uma ampla gama de espécies orgânicas e inorgânicas, incluindo CO₂, O₂ e H₂. Em comparação com os detectores de condutividade térmica (TCD) tradicionais, o BID fornece uma relação sinal-ruído substancialmente melhorada - até 100 vezes - para compostos gasosos como o hidrogênio (Lopes; Fernandes; Do Nascimento, 2023). Por esse motivo, um cromatógrafo gasoso equipado com detector BID (GC-BID, 2010 Plus, Shimadzu, Tóquio, Japão) foi empregado para realizar análises quantitativas do hidrogênio presente nos produtos gasosos resultantes das reações experimentais.

As amostras de gás foram coletadas em sacos de amostragem de gás Tedlar de 2 L e posteriormente analisadas usando o sistema GC-BID. A separação cromatográfica foi realizada com uma coluna Carboxen 1010 PLOT (30 m × 0,53 mm de diâmetro interno, 30 µm de espessura de filme). Os parâmetros operacionais incluíram um volume de injeção dividido de 100 µL em uma proporção de divisão de 1:20, uma temperatura do injetor de 150 ° C, temperatura do detector ajustada para 240 ° C e uma temperatura do

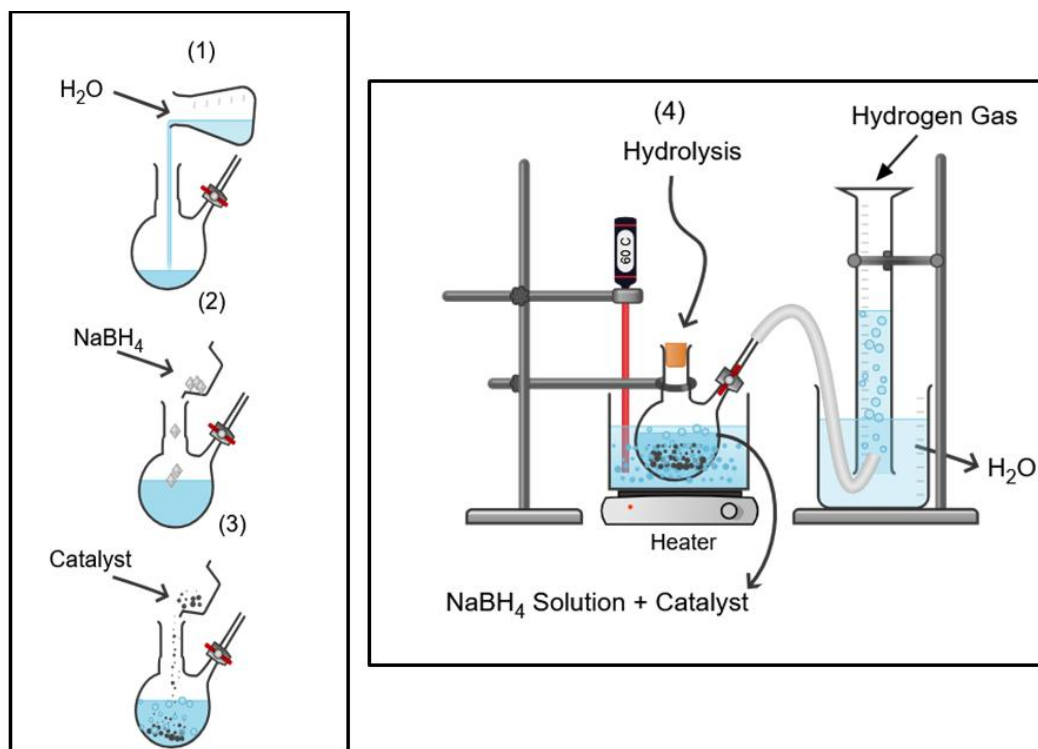
forno mantida isotermicamente a 45 ° C por 6,5 minutos. O hélio 5.0 (99,999% de pureza) serviu como gás de arraste, pré-purificado por meio de um purificador de gás VICI Valco Instruments Co. Inc. e introduzido no sistema com uma taxa de fluxo de plasma de 3,0 mL / min.

Para fins de quantificação, uma curva de calibração externa para hidrogênio foi construída em uma faixa de concentração de 2.000 a 80.000 ppm (v / v). Os padrões de calibração foram preparados diluindo um gás padrão H₂ certificado (99,99%) para um volume total de 10 mL com ar atmosférico como diluente. Cada um dos quatorze níveis de calibração foi introduzido usando uma seringa estanque a gás de 1 mL com uma agulha fixa (Hamilton, Modelo 1001 TLL).

3.5 Configuração Experimental

Os métodos usados seguiram a literatura (Alaide de Oliveira et al., 2023; Fangaj; Ceyhan, 2020), com adaptações. Para a quantificação do gás gerado, um sistema reacional foi montado hermeticamente fechado, acoplado a um dispositivo de medição volumétrica por deslocamento de água. Com sua liberação do reator, o gás passava por um tubo condutor e entrava em um recipiente contendo água (conforme pode ser visto na Figura 11). A determinação do volume de gás gerado foi obtida pelo deslocamento correspondente de água, permitindo uma medição quantitativa e direta do volume de gás produzido pela reação hidrolítica.

Figura 11. Ilustração dos processos de medição volumétrica de gás H_2 por deslocamento de água em um sistema reacional, em (1) adição de água destilada, (2) Introdução de $NaBH_4$ após a água destilada (3) adição do catalisador à solução de $NaBH_4$ e (4) reação de hidrólise para produção de H_2 .



Fonte: Autora (2025).

Ao final dos experimentos, o biocatalisador Ni-DSCG foi recuperado do meio reacional por filtração simples, lavado com água destilada, seco e armazenado em ambiente controlado e livre de umidade.

3.5.1 Consumo de Energia Solar Fotovoltaica para Alimentar o Sistema Reacional

Os processos experimentais deste trabalho foram realizados no Laboratório de Biomassa do Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (IEDS), e contou com um fornecimento de energia gerada por uma mini-usina de geração fotovoltaica situada no Campus Auroras da UNILAB em Redenção, estado do Ceará, Brasil (Latitude: $4,217876^\circ$ S, Longitude: $38,713731^\circ$ W). Sobre a usina (Figura 12), esta opera desde dezembro de 2018 na região, sendo constituída por 762 módulos fotovoltaicos do tipo Canadian Solar 60 CS6U-330P, contando com 6 inversores ABB PRO 33.0-TL-OUTD-SX-400, e capacidade instalada total (P_{pv}) de 251,4 kWp para operação. Com isso, estimativas da geração média mensal da usina (MG_{pv}) foram feitas utilizando a Eq. (2),

que inclui a potência do painel fotovoltaico, a irradiação solar horizontal média diária ($I_{r_{sun}}$) disponibilizada pelo Atlas Brasileiro de Energia Solar (CRESESB, 2017) (Pereira et al., 2017), a eficiência do sistema (η) em torno de 80% e a quantidade de dias mensais.

$$MG_{pv} = P_{pv} \times I_{r_{sun}} \times \eta \times 30 \quad (2)$$

Figura 12. Usina solar de cobertura do Campus das Auroras (UNILAB).



Fonte: PGERC/UNILAB (2025).

No sistema experimental, a energia solar é utilizada como fonte primária para o fornecimento de energia elétrica limpa e renovável, que é utilizada diretamente para alimentar os equipamentos essenciais envolvidos tanto na produção do biocatalisador quanto na reação de hidrólise do NaBH_4 . Por tanto, o sistema solar fotovoltaico local, instalado no Campus Auroras da UNILAB, gera a energia elétrica utilizada em dois aspectos principais: na preparação e síntese do biocatalisador Ni-DSCG, fornecendo energia para tratamento térmico, agitação magnética, controle de temperatura e outras etapas laboratoriais, e no controle das condições de reação, garantindo a manutenção da temperatura e agitação no reator durante a reação de hidrólise. A energia solar não interage diretamente no nível molecular com a reação química em si, mas fornece a energia elétrica necessária para garantir as condições operacionais adequadas que permitem a operação eficiente e contínua do processo catalítico.

3.6 Estudo Cinético da Reação

3.6.1 Determinação da taxa de geração de hidrogênio (TGH)

A taxa de geração de hidrogênio (TGH) foi determinada através da hidrólise catalítica de NaBH₄ baseada na medição do volume de hidrogênio produzido ao longo do tempo (Prabu; Chiang, 2023), sendo calculada pela Equação 3.

$$TGH = \frac{v}{m \times t} \quad (3)$$

Onde os parâmetros (v), (m) e (t) representam o volume de hidrogênio, tempo total de reação e massa de catalisador utilizado, respectivamente. Os valores de TGH foram fornecidos em unidade de mililitros por minuto por grama (mLH₂min⁻¹g⁻¹) (Xu et al., 2024).

3.6.2 Determinação da Energia de Ativação (Ea)

A Energia de Ativação (Ea) da hidrólise de borohidreto de sódio catalisada pelo catalisador Ni-DSCG foi determinada pela equação de Arrhenius da pela Equação 4. E a determinação de Ea da reação hidrolítica do hidreto químico catalisada pela SCG e o “branco” da reação (hidrólise espontânea do NaBH₄ sem presença de catalisador) seguiram os mesmos cálculos.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Onde *k* é a constante de taxa de reação, *A* é a constante de reação, *E_a* é a Energia de Ativação (kJmol⁻¹), *T* é a temperatura (K) e *R* é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹K⁻¹). O gráfico ln*k* versus 1/*T* para a reação de hidrólise é linear. A *E_a* foi a encontrada pela inclinação da linha reta.

3.6.3 Determinação do potencial de estocagem do catalisador

A atividade de armazenamento do biocatalisador foi avaliada monitorando a atividade catalítica. Um total de 100 mg de biocatalisador foram armazenados para essa finalidade. As atividades dos biocatalisadores gerados foram avaliadas em intervalos regulares a cada 15 dias durante 6 meses, totalizando 180 dias. Como resultado, o comportamento da reação ao longo do tempo foi medido e plotado em um gráfico.

3.7 Análise estatística dos dados experimentais

3.7.1 Delineamento Experimental Taguchi (L9)

O presente estudo busca otimizar as condições de catálise do borohidreto de sódio para geração de hidrogênio utilizando o Método Taguchi. O planejamento de Taguchi é adotado com uma matriz ortogonal padrão L9 (L representa o quadrado latino e 9 o número de experimentos, respectivamente). Para isso, definiram-se quatro fatores distintos em três níveis para análise, visando determinar o melhor ambiente reacional. A Tabela 2 apresenta os quatro fatores independentes (tempo de reação (t), concentração do borohidreto de sódio em % (m/v), quantidade de catalisador (Cat) e temperatura (T) em seus níveis correspondentes. A variável dependente é o volume de H₂ gerado em mililitros. Os testes foram realizados em triplicata para evitar erros sistemáticos e conferir uma maior confiabilidade nas medidas obtidas, com desvio padrão abaixo ou igual a 1%. Manteve-se a velocidade de agitação fixa de 130 rpm.

Tabela 2. Determinação dos níveis e parâmetros independentes do delineamento experimental L9.

Nível	t (min)	% NaBH ₄ (m/v)	Cat (mg)	T (°C)
Nível 1 (N1)	25	2,5	10	40
Nível 2 (N2)	35	5	20	50
Nível 3 (N3)	45	7,5	30	60

Fonte: Autora (2025).

O software Statistica® (v.10.0) foi usado para a construção do design experimental das análises estatísticas. A Tabela 3 apresenta o desenho do planejamento experimental, delineando os parâmetros e valores a serem testados para determinação da conversão em mililitros de H₂ gerado. As relações S/N foram calculadas aplicando-se a função “maior é melhor” visando maximizar a resposta da variável VH₂ (mL). Este corresponde aos valores da conversão volumétrica de H₂ gerado. O cálculo de S/N é mostrado na Equação 5.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_j^2} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

As variáveis de resposta são dadas por y , o número de repetições por I e o número de experimentos por n . A Equação 6 determina o S/N_p para condições ideais para atividade biocatalítica.

$$\frac{S}{N_p} = \frac{S}{N} \sum_{j=1}^n \left(\frac{S}{N_i} - \frac{S}{N} \right) \quad (6)$$

Onde S/N_p é o ponto ideal para cada fator, S/N é a média aritmética das variáveis selecionadas para este estudo.

Tabela 3. Design Experimental do Planejamento Taguchi (L9) aplicado à reação de hidrólise de borohidreto de sódio para a geração de hidrogênio.

Experimentos	t (min)	% NaBH ₄ (m/v)	Cat (mg)	T (°C)
1	25	2,5	10	40
2	25	5	20	50
3	25	7,5	30	60
4	35	2,5	20	60
5	35	5	30	40
6	35	7,5	10	50
7	45	2,5	30	50
8	45	5	10	60
9	45	7,5	20	40

Fonte: Autora (2025).

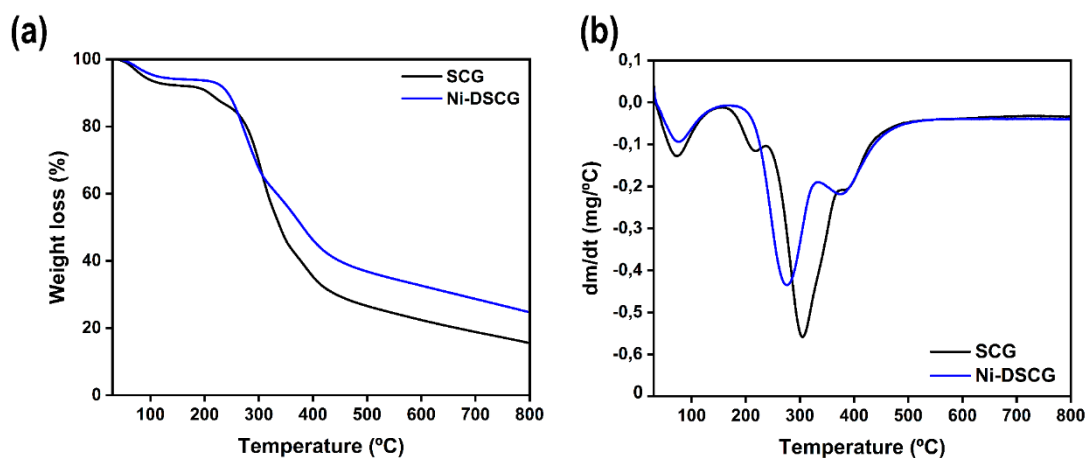
3.8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.8.1 Caracterização de materiais

3.8.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)/(DTGA)

A Figura 13 exibe as curvas TGA/DTGA do SCG bruto e do biocatalisador de Ni-DSCG, evidenciando as variações de perda de massa (em %) destas amostras quando expostas ao aquecimento de até 800 °C, em uma atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). Os resultados mostraram que a degradação térmica do SCG bruto e do catalisador Ni-SCG foi vista ocorrendo principalmente em três estágios de aquecimento: desidratação e liberação de compostos voláteis (estágio 1) a uma temperatura abaixo de 200 °C, a degradação de compostos orgânicos como a celulose e hemicelulose (estágio 2) à temperatura de 230–410 °C e degradação da lignina e compostos orgânicos mais resistentes (estágio 3) a temperaturas acima de 400–650 °C.

Figura 13. Comportamento térmico avaliado por a) análise termogravimétrica (TGA) e b) análise de perda de massa derivada (DTGA) de amostras de borra de café pura (SCG) e catalisador metálico (Ni-DSCG).



Fonte: Autora (2025).

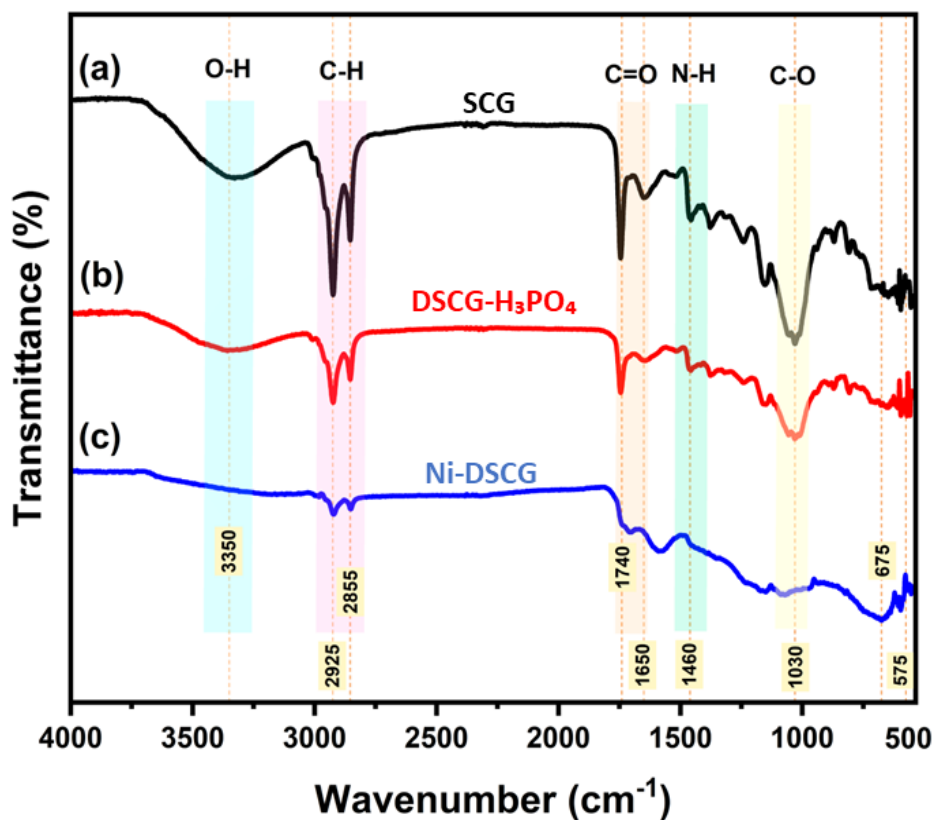
No primeiro estágio da amostra SCG pura ($\geq 200^{\circ}\text{C}$), a perda de massa variou entre 5% a 10% do total, devido a provável desidratação causada pela evaporação de águas residuais adsorvidas e à liberação de alguns compostos orgânicos voláteis leves contidas na amostra (Lee et al., 2021). O estágio 2 (230°C - 410°C) é notado um declínio acentuado na massa, relacionado à decomposição de macromoléculas e lipídeos presentes na amostra. Isso tem a ver com o início da degradação de polifenóis, gorduras, proteínas, sacarídeos e polissacarídeos, resultante da despolimerização da hemicelulose e da quebra do óleo e polissacarídeos em SCG (Grzelczyk et al., 2022). Já no estágio 3 (400°C -

500°C), houve uma nova perda de massa, associada à degradação térmica da celulose e da lignina. Acima de 500°C, a perda de massa continua a diminuir, mas a uma taxa mais lenta, indicando a decomposição de resíduos orgânicos. Na análise DTG para a amostra SCG pura, o maior pico negativo foi em torno de 320°C, correspondendo à taxa máxima de decomposição da celulose e da hemicelulose (Chen et al., 2020). O fato de o pico ser mais acentuado sugere uma rápida decomposição desses componentes; um pico secundário em (400°C) está relacionado à decomposição da lignina (Alves et al., 2022). O último estágio é marcado pela carbonização entre 500°C e 700 °C sendo constatada uma perda de peso de 1,8%, que pode ser atribuída à decomposição de compostos orgânicos remanescentes e à formação de materiais carbonáceos (Kassa Dada et al., 2024).

3.8.1.2 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR das amostras analisadas estão apresentados na Figura 14. A análise FTIR permitiu identificar os grupos funcionais no SCG puro (a), em DSCG tratado com 15% de H₃PO₄ (b) e no biocatalisador Ni-DSCG sintetizado (c). Os espectros de FTIR exibiram picos característicos em várias regiões de absorvância, evidenciando a presença de grupos funcionais. Para o SCG puro, uma ampla banda de absorvância foi identificada em torno de 3350 cm⁻¹, associada ao alto conteúdo de carboidratos e proteínas contidas na amostra. Entretanto, tanto o DSCG-H₃PO₄ quanto o catalisador Ni-DSCG apresentaram redução na intensidade dessa banda, sugerindo a decomposição dos carboidratos e proteínas durante os tratamentos químicos e ao processo de carbonização no forno mufla.

Figura 14. Resultados espectrais de FTIR. a) Borra de café pura b) Borra de café modificada com solução de 15% de H_3PO_4 ; e c) Catalisador metálico de Ni^{2+} suportado em borra de café modificada com solução de 15% de H_3PO_4 .



Fonte: Autora (2025).

Os picos entre 2855 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , associados à ligação O–H, foram detectados no SCG puro, mas ausentes no Ni-DSCG, devido a ligações de hidrogênio, tanto intermoleculares quanto intramoleculares, dentro de componentes poliméricos como álcoois, fenóis, presentes em macromoléculas como celulose, hemicelulose e lignina (Maanane et al., 2024). Já os picos de absorção entre 1600 e 1800 cm^{-1} , atribuídos ao alongamento de C=O, característico de ácidos carboxílicos e grupos éster, foram identificados nas amostras a) e b), mas com menor intensidade na amostra c). Isso sugere que a fração lipídica e compostos aromáticos presentes na SCG pura foram significativamente reduzidos ou eliminados no catalisador Ni-DSCG durante o processo de sua síntese. Particularmente, a faixa de $1650 - 1740\text{ cm}^{-1}$ corresponde a compostos éster, identificados na estrutura de compostos de ácidos clorogênicos, que são uma classe predominante de ácidos fenólicos encontrados no café (Bhushan et al., 2024; Campbell; Xiao; Mangwandi, 2024).

Entre 2925 cm^{-1} a 2855 cm^{-1} , o alongamento C-H está presente com mais intensidade em SCG puro e menos intensidade na amostra DSCG- H_3PO_4 , sinalizando a presença de compostos funcionais orgânicos nas amostras. Com os tratamentos químicos e térmicos, é possível que este grupo funcional tenha se perdido, daí porque a banda de sua absorbância aparece atenuado em Ni-DSCG. Além disso, a banda de absorbância a 2855 cm^{-1} para café puro e DSCG- H_3PO_4 é um grupo metil assimétrico, sendo característicos da ligação C-H em cadeias alifáticas e podem confirmar a presença de grupos metílico e de metileno nas amostras (Jasińska et al., 2024). Esta classe de composto é comumente encontrada em compostos de cafeína no café (Campbell; Xiao; Mangwandi, 2024). Bandas de 1500 cm^{-1} a 100 cm^{-1} podem ser observadas nos espectros de SCG puro. Este pico só é encontrado nas borras de café cruas, o que significa que durante o processamento térmico, este composto é perdido, o que indica a conversão de resíduo de café cru em sua forma amorfa (Campbell; Xiao; Mangwandi, 2024).

3.8.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios-X (FRX)

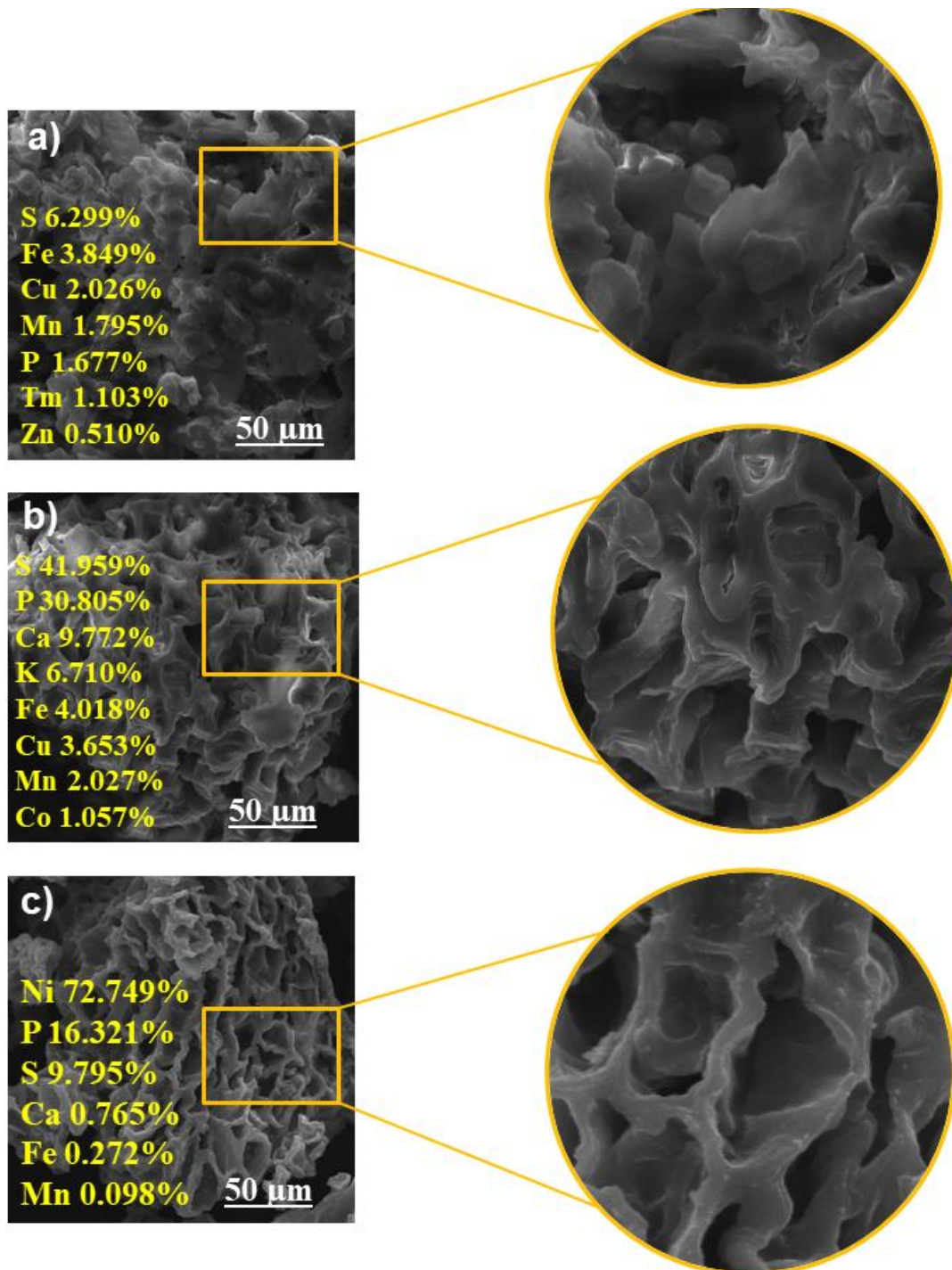
As imagens MEV das amostras (a) SCG sem qualquer tratamento (b) DSCG tratadas com 15% de H_3PO_4 e (c) catalisador Ni-DSCG são apresentadas na Figura 15, com dimensões de imagem medidas em 50 micrômetros (μm). A Figura 15a revela uma superfície relativamente lisa, com poucas irregularidades na textura da borra de café pura. Após o tratamento com H_3PO_4 e o processo de carbonização, aparecem modificações na área morfológica de DSCG- H_3PO_4 , com os poros mais evidentes. De forma semelhante, a amostra Ni-DSCG (Figura 15c) exibiu uma superfície mais irregular e áspera, indicando uma carbonização satisfatória, na qual o material orgânico foi decomposto em fragmentos menores, resultando em uma área de superfície aumentada (Arora et al., 2024). O tratamento com ácido fosfórico (H_3PO_4) é reconhecido por melhorar e aumentar a área de superfície de contato e a porosidade em materiais à base de carbono (Neme; Gonfa; Masi, 2022).

Análise elementar de XRF foi feita nas amostras (Figura 15a), (Figura 15b) e (Figura 15c), para determinar a composição percentual dos elementos presentes nas amostras. Comparando as amostras, constata-se um aumento significativo nos teores de enxofre (S) e fósforo (P) na amostra DSCG- H_3PO_4 (Figura 15b) em relação à amostra SCG (Figura 15a), com o enxofre subindo de 6.299% para 41.959% e o fósforo de 1.677% para 30.805%. Na amostra DSCG- H_3PO_4 , houve uma redução de Ferro, de 4.018% para

0.272%, e de Cálcio, de 9.772 % para 0.765%, após a síntese de Ni-DSCG (Figura 15c). Além disso, o Níquel (Ni) foi detectado apenas na amostra Ni-DSCG (Figura 15c), com uma concentração de 72.749%, o que não foi observado nas amostras SCG e DSCG-H₃PO₄. A composição elementar variou significativamente entre as amostras, o que pode ser atribuídas ao tratamento químico e térmico aplicados em SCG.

A literatura relata a aplicação de tratamentos com peróxido de hidrogênio alcalino (H₂O₂/NaOH) (Ribeiro-Sanches et al., 2024) e ou ácido fosfórico (H₃PO₄) (Neme; Gonfa; Masi, 2022) em biomassas lignocelulósicas como agentes para modificar suas propriedades químicas de superfície, o que tende a melhorar a eficiência da biomassa como suporte catalítico (Zou et al., 2022). O tratamento com H₂O₂/NaOH degrada parcialmente a lignina e remove os compostos lipídicos, aumentando a porosidade e a acessibilidade dos grupos hidroxila superficiais, favorecendo a impregnação dos íons metálicos (Pendse; Deshmukh; Pande, 2023), enquanto o H₃PO₄ promove a ativação química, introduzindo grupos fósforo que melhoram a interação com os íons metálicos, como o Ni²⁺, e expandem a estrutura porosa (Wang et al., 2014). A carbonização térmica subsequente resulta em um suporte de carbono mais estável (Rambhatla et al., 2025) e mecanicamente robusto, o que provavelmente favorece a dispersão eficiente de nanopartículas de níquel metálico. As modificações químicas e estruturais resultantes foram confirmadas por análises FTIR, MEV, XRF, DRX, FAAS e TGA, evidenciando o sucesso dos tratamentos na funcionalização do material investigado.

Figura 15. Caracterização microestrutural e elemental a partir de MEV e XRF. a) Borra de café bruta b) borra de café modificada com H_3PO_4 ; e c) Biocatalisador metálico de Ni^{2+} suportado em borra de café modificada com H_3PO_4 .

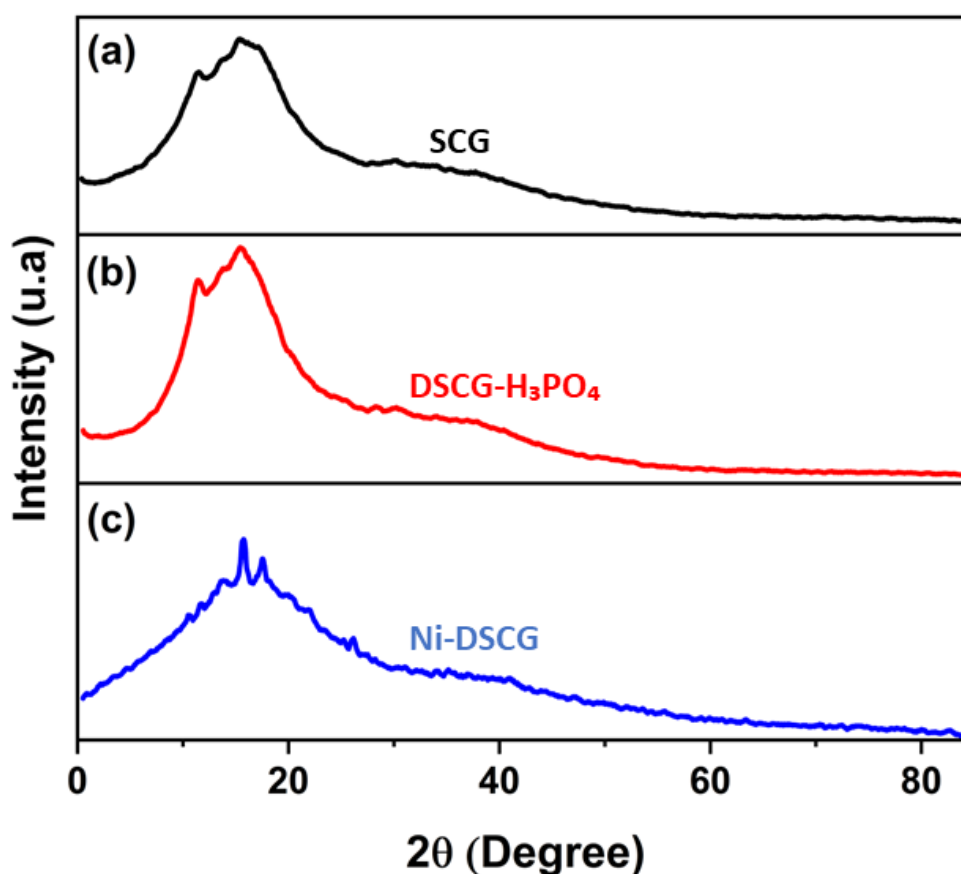


Fonte: Autora (2025).

3.8.1.4 Difração de Raios X (DRX)

A análise por Difração de Raios X (XRD) é um método amplamente usado para determinar as propriedades estruturais de materiais com estruturas cristalinas (Vydrina et al., 2023). O padrão de difração formado pela interação dos raios X com os átomos da amostra fornece informações sobre a distribuição angular da densidade atômica, com os picos correspondendo ao ângulo teta entre os raios X e os planos cristalinos (Hansu et al., 2024). Como visto na Figura 16, resultados de DRX podem ser conferidos para o SCG puro, DSCG-H₃PO₄ e o catalisador Ni-DSCG sintetizado.

Figura 16. Análises de Difração de Raios X. a) Borra de café pura b) borra de café modificada com H₃PO₄; e c) Biocatalisador metálico de níquel suportado em borra de café modifica com H₃PO₄.



Fonte: Autora (2025).

Para a SCG (Figura 16a), observa-se uma banda larga entre 15,5° e 30° (2θ), característica de materiais amorfos. Esse comportamento é comum a resíduos orgânicos ricos em lignina, celulose e hemicelulose, que não possuem uma estrutura cristalina bem definida (Kaur; Kaur; Kaur, 2024; Li et al., 2024). No caso da amostra tratada com ácido

fosfórico denominada de DSCG-H₃PO₄ (Figura 16b), a banda amorfa permanece evidente, porém com leve intensificação. Isso sugere que o tratamento químico modificou a sua estrutura de matriz carbonosa, possivelmente introduzindo grupos funcionais fosforados. Por outro lado, a amostra Ni-DSCG (Figura 16c) apresenta picos cristalinos bem definidos superpostos à banda amorfa. Esses picos correspondem a fases cristalinas do níquel e seus compostos baseados em óxidos. É provável que os picos em torno de 44.5° e 51.8° (2θ) sejam causados pelo níquel metálico (Ni) e óxido de níquel (NiO) (Hansu et al., 2024).

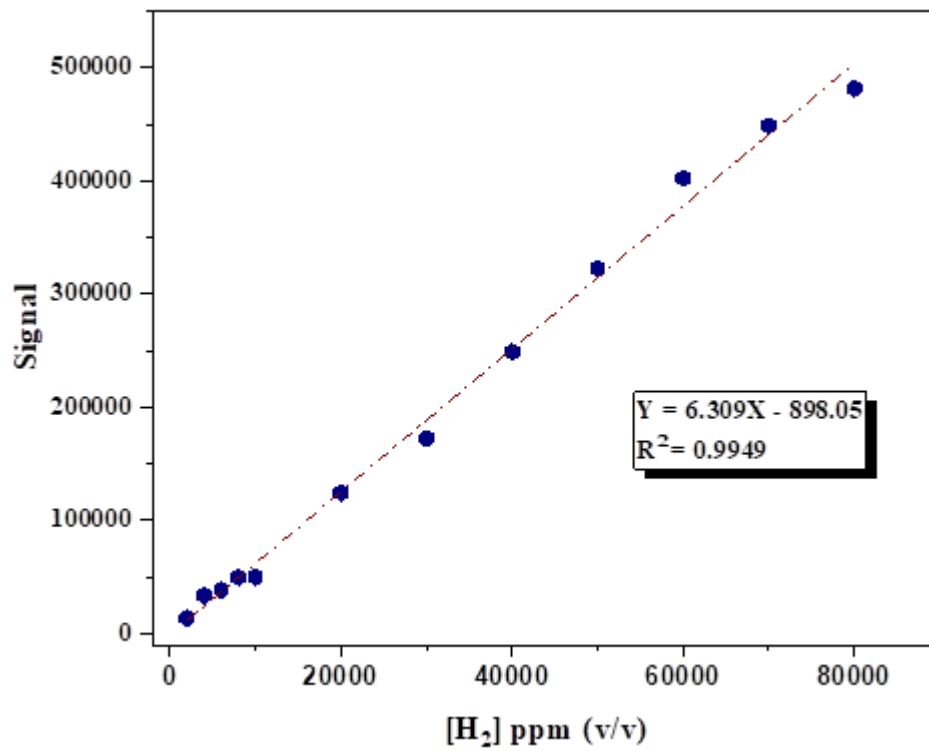
3.8.1.5 Espectrometria por Absorção Atômica de Chama (FAAS)

A partir da análise quantitativa realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS), obteve-se que a quantidade de níquel efetivamente absorvida pelo suporte foi de aproximadamente 222 mg correspondendo a mais de 50% do precursor absorvido pela borra de café nas condições experimentais estabelecidas. Em alguns estudos, a eficiência de impregnação de níquel em suportes de biomassa, tende a ficar entre 40% e 70%, dependendo das condições experimentais e do tratamento prévio do suporte (Alir et al., 2023; Ghouma et al., 2018; Khosravi et al., 2024).

3.8.1.6 Análise de Cromatografia Gasosa (CG)

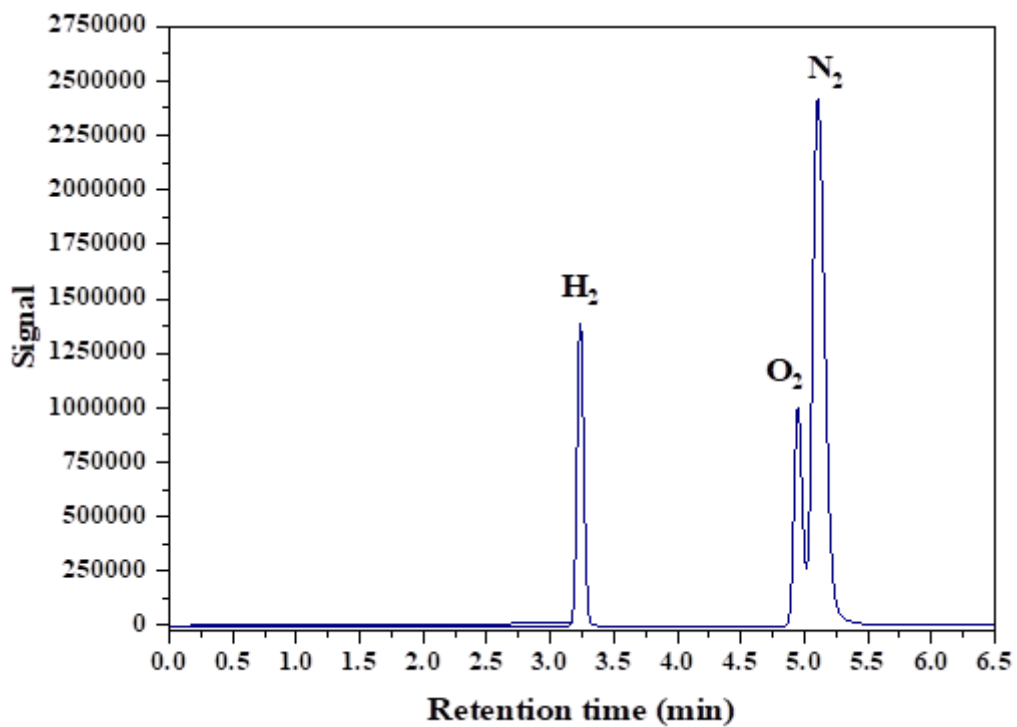
A curva de calibração para hidrogênio (Figura 17) demonstrou forte linearidade em toda a faixa de concentração avaliada, com coeficiente de determinação (R²) de 0,9949. Conforme mostrado na Figura 18, o perfil cromatográfico da amostra experimental indicou um tempo de retenção de hidrogênio de 3,45 minutos. Em contraste, os tempos de retenção dos gases de diluição atmosférica - oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂) - foram observados em 5,21 e 5,37 minutos, respectivamente. Com base nos dados de calibração, a concentração de hidrogênio na amostra de gás de reação foi determinada em 497.616,6 ± 23,64 ppm (v/v), correspondendo a 49,76% (v/v). O volume total de hidrogênio gerado foi calculado em 124,4 mL. Considerando um volume de reator de 250 mL e uma massa de amostra de 30 mg, isso produz uma produção específica de hidrogênio de 4,15 L/g de material.

Figura 17. A curva de calibração para hidrogênio de 2000 a 80000 ppm (v/v).



Fonte: Autora (2025).

Figura 18. Cromatograma do hidrogênio gerado no reator diluído no ar atmosférico.



Fonte: Autora (2025).

3.9 Estudo estatístico e cinético do catalisador

3.9.1 Otimização de processos pelo Método Taguchi (L9)

Neste estudo, o Método Taguchi foi aplicado para otimizar a reação de hidrólise catalítica de uma solução aquosa de borohidreto de sódio, utilizando um catalisador metálico à base de níquel suportado em borra de café desengordurada, com o propósito de gerar hidrogênio. Os parâmetros que influenciam a produção de hidrogênio foram determinados e otimizados com um menor número de experimentos. A investigação direcionou para os seguintes parâmetros: tempo de reação (t), concentração de borohidreto de sódio (% m/v), quantidade de catalisador (mg) e temperatura da reação (°C) de hidrólise do NaBH₄. O delineamento experimental L9 (L significa quadrado latino e 9 o número de experimentos) foi construído considerando quatro variáveis, sendo que para cada uma variável destas, existiam três níveis de valores associado (Rocha et al., 2021; Simão Neto et al., 2023). Os intervalos das variáveis entre os parâmetros reacionais possibilitaram a medição de interações entre eles, de modo que a determinação do nível ideal para cada fator e a definição das condições ótimas da reação fossem encontradas (Simão Neto et al., 2023).

A Tabela 4 apresenta os resultados expandidos do delineamento experimental aplicado, indicando os volumes de hidrogênio, em mililitros, gerados em cada reação. A análise dos dados revela que a quantidade de catalisador foi o parâmetro com maior influência nas reações de hidrólise do borohidreto de sódio e impactou positivamente a geração de hidrogênio. O efeito positivo do catalisador deve-se à sua capacidade de acelerar a reação ao oferecer uma rota de menor energia de ativação, facilitando a decomposição de NaBH₄ para a geração do gás H₂, o subproduto de interesse deste estudo. De maneira similar, a concentração de NaBH₄ também exerceu uma contribuição significativa para a conversão da reação. Como constatado nos experimentos 3, 5 e 7, uma alta quantidade de catalisador está associada a uma maior geração de hidrogênio, já que os três experimentos realizados com 30 mg do catalisador apresentaram os maiores volumes gerados entre todos os 9 experimentos. Em contraste, o experimento 1 e 4, que utilizam baixas concentrações de catalisador (10 mg e 20 mg, respectivamente) e de NaBH₄ (2,5%), resultaram em um rendimento de reação menor. Entretanto, a participação do catalisador por si só não é suficiente para explicar o sucesso das reações, sendo necessário considerar os demais parâmetros envolvidos. Por exemplo, no experimento 8, mesmo com a aplicação de uma quantidade reduzida de catalisador (10 mg), obteve-se

uma conversão de H₂ considerável da reação, devido à elevada temperatura e ao tempo de reação aplicados.

Tabela 4. Planejamento experimental Taguchi L9 e os valores de sinal ruído (S/R) obtidos da reação de hidrólise de borohidreto de sódio catalisada por um catalisador metálico a base de níquel sintetizado em suporte de borra de café desengordurada Ni-DSCG.

Experimentos	t (min)	% NaBH ₄ (m/v)	Cat (mg)	T (°C)	Ni-DSCG	
					VH ₂ (mL)	S/R
1	25	2,5	10	40	119,80 ± 0,29	41,56
2	25	5	20	50	239,00 ± 1,00	47,56
3	25	7,5	30	60	619,50 ± 0,50	55,84
4	35	2,5	20	60	330,80 ± 0,76	50,39
5	35	5	30	40	500,00 ± 1,00	53,97
6	35	7,5	10	50	300,50 ± 0,50	49,55
7	45	2,5	30	50	600,70 ± 0,29	55,57
8	45	5	10	60	400,70 ± 1,00	52,05
9	45	7,5	20	40	510,00 ± 0,06	54,15

Fonte: Autora (2025).

A reação hidrolítica do borohidreto de sódio é fortemente influenciada pela temperatura aplicada nos experimentos. Isso pode ser explicado pelo fato de que, em temperaturas mais altas, a energia cinética das moléculas aumenta, facilitando a superação da barreira de energia de ativação. À este respeito, o catalisador demonstrou uma notável capacidade de suportar altas temperaturas sem comprometer sua atividade catalítica nos experimentos realizados.

3.9.2 Análise Estatística

A razão sinal-ruído (S/N) é empregada no método Taguchi para avaliar a importância de cada parâmetro estudado; para isso, utilizou-se a função ‘quanto maior,

melhor', a fim de identificar essas razões com base nos volumes de hidrogênio gerados, visando otimizar o desempenho dos processos reacionais. A Tabela 5 e a Figura 19 fornecem dados adicionais relevantes, incluindo a média da razão sinal-ruído (S/N) para todos os níveis de cada fator, além dos valores delta correspondentes. Os resultados dos valores delta são calculados pela diferença entre o fator com o maior valor S/N e o fator com o menor valor S/N. Essa análise utiliza os valores delta para classificar os fatores e determinar sua importância para a reação. Ao inspecionar a Tabela 5 constata-se que a quantidade de catalisador, o tempo de reação e a concentração de borohidreto de sódio foram os fatores que mais influenciaram na reação entre os quatro parâmetros analisados, com valores delta de 7,41, e 5,6 e 4,01, respectivamente.

Tabela 5. Ranking das variáveis aplicadas a reação de hidrólise do borohidreto de sódio catalisada por catalisador metálico para a produção de hidrogênio.

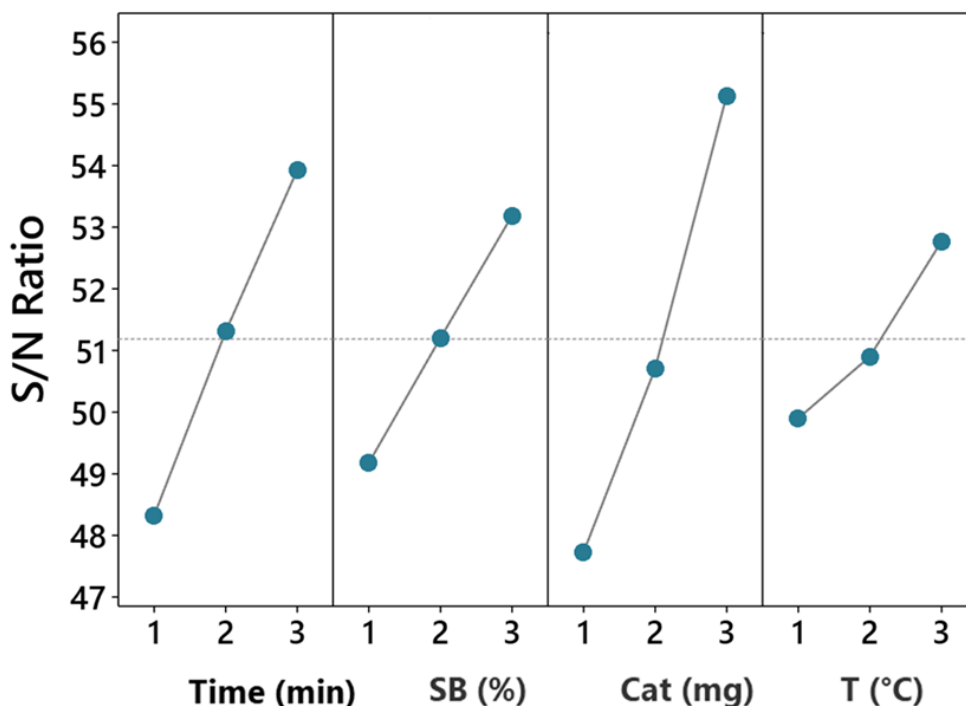
Fatores dos níveis	t (min)	% NaBH₄ (m/v)	Cat (mg)	T (°C)
1	48,32	49,17	47,72	49,89
2	51,30	51,20	50,70	50,89
3	53,92	53,18	55,13	52,76
Delta	5,6	4,01	7,41	2,87
Ranking	2	3	1	4

Fonte: Autora (2025).

Visando uma melhor visualização da interação das médias S/N dos parâmetros reacionais foram gerados gráficos de efeitos das médias. A Figura 19 apresenta o gráfico de efeitos principais para médias, que ilustra como os parâmetros da reação que influenciam a geração de hidrogênio. Desenvolvido pelo software ©Minitab (versão 19), esse gráfico exibe a média da característica para cada nível dos parâmetros analisados. Uma linha horizontal no gráfico indica impacto semelhante entre os níveis do fator, enquanto uma linha inclinada mostra efeitos distintos, com a magnitude do efeito refletida pela diferença vertical entre os pontos; inclinação mais acentuada indicam maior impacto dos fatores (Karaoglu; Yolcular, 2022). Conforme pode ser visto na Figura 19, a quantidade de catalisador, com a inclinação mais acentuada, demonstra o maior efeito na resposta, enquanto a inclinação decrescente sugere um efeito reduzido à medida que a

temperatura diminui. Novamente, constata-se que a geração de hidrogênio é significativamente afetada pelo aumento da concentração de borohidreto de sódio (% SB), do tempo de reação (min) e quantidade do catalisador (mg), enquanto a temperatura (°C) de reação apresenta a menor influência, conforme evidenciado pela linha com a inclinação mais baixa.

Figura 19. Respostas S/N para cada parâmetro independente em cada nível do planejamento experimental da reação hidrolítica de borohidreto de sódio catalisada por catalisador metálico sintetizado sobre borra de café desengordurada para a geração de hidrogênio.



Fonte: Autora (2025).

A análise de variância revelou resultados semelhantes, destacando o valor-p, que avalia a significância dos fatores na reação estudada, conforme apresentado na Tabela 6. Um valor-p abaixo de 0,15 indica significância com até 85% de confiança. Entre os parâmetros reacionais considerados, apenas o catalisador apresentou significância dentro da faixa de confiabilidade aplicada. A quantidade de catalisador teve a maior contribuição, com 53,91 % do total, seguido pelo tempo (30,51%) e pela concentração de borohidreto de sódio (15,58%). As condições ótimas teóricas para a reação foram 45 minutos, 30 mg de catalisador, 5% de borohidreto de sódio e temperatura de 60°C, com um valor esperado de conversão de 700,43 mL de H₂. Experimentalmente, sob as condições ótimas, foi obtido um valor máximo de 619,5 mililitros de H₂.

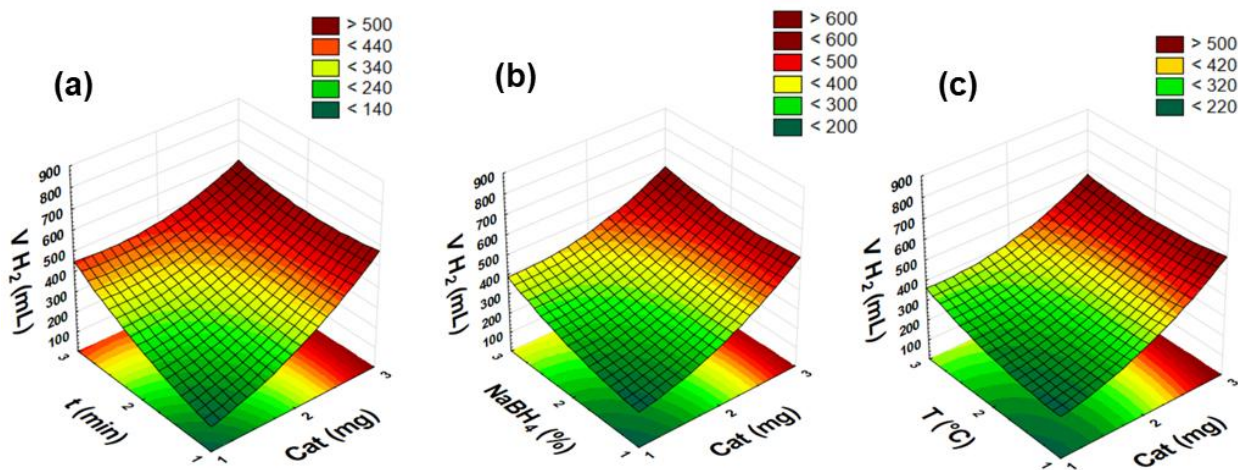
Tabela 6. Resultados da Análise de Variância (ANOVA) para parâmetros que afetam a reação de hidrólise para geração de hidrogênio.

Fatores	DF	SS	MS	<i>F value</i>	<i>p-value</i>	Contribuição (%)
t (min)	2	47,12	23,56	3,72	0,21	30,51
% NaBH₄ (m/v)	2	24,06	12,03	1,89	0,34	15,58
Cat (mg)	2	83,27	41,63	6,57	0,13	53,91
T (°C)	(2)	(12,66)	-	-	-	-
Total	6	154,45	-	-	-	100

Fonte: Autora (2025).

Os efeitos interativos entre os parâmetros reacionais foram ilustrados através de gráficos de superfície de contorno apresentados na Figura 20, mostram a influência relativa de dois parâmetros, com os demais fatores mantidos constantes. Ao analisar a Figura 20, observa-se que um maior volume de H₂ (indicada pela área avermelhada no gráfico) é gerado com as concentrações máximas dos níveis de catalisador (20 e 30 mg) e NaBH₄ (5 e 7,5%). Com o aumento da concentração de NaBH₄ há uma maior conversão de H₂ (b) proporcional ao avanço do tempo (a), isso pode ser atribuído à transferência de calor e massa durante a decomposição do sal, que impactam a taxa de produção de hidrogênio. A transferência de calor pode elevar a temperatura da reação, considerando a natureza exotérmica da hidrólise de NaBH₄ (Demirci, 2023a). Entretanto, concentrações mais altas de NaBH₄ podem limitar a geração de H₂ e levar a uma cinética mais lenta devido ao aumento da viscosidade e basicidade da solução, causando a desativação do catalisador pela cobertura de sua superfície com a forma hidratada do NaBO₂, um subproduto sólido gerado na reação (Abdelhamid, 2021a).

Figura 22. Gráficos de superfície de contorno para os testes de geração de hidrogênio comparando a influência do catalisador Ni-DSCG com a) tempo de reação; b) concentração de borohidreto de sódio e c) a temperatura de reação.



Fonte: Autora (2024).

3.9.3 Influência dos fatores de reação na produção de hidrogênio

Ao aplicar o método de Taguchi para otimizar as condições experimentais para a hidrólise de NaBH₄ catalisada pelo biocatalisador Ni-DSCG, descobrimos que a quantidade de catalisador (mg), tempo de reação (min), concentração de NaBH₄ (% m/v) e temperatura (°C) afetam, respectivamente, em ordem decrescente de importância (consultar a Tabela 5), a taxa de produção de hidrogênio. Uma descrição detalhada desses fatores é fornecida abaixo.

3.9.3.1 Efeito da massa do catalisador de níquel suportado no DSCG

Os volumes de hidrogênio gerados na hidrólise de NaBH₄ utilizando o catalisador de níquel suportado em borra de café desengordurada (Ni-DSCG) variaram de acordo com a massa do catalisador utilizado, como visto na Tabela 2 e Figura 20. O aumento da massa de Ni-DSCG nas condições de reação avaliadas resultou em um maior volume de hidrogênio sendo produzido. Com 30 mg de catalisador, foram obtidos volumes de 619,50 mL, 600,00 mL e 500,00 mL de H₂, enquanto a massa de 20 mg gerou um volume máximo de 510,00 mL. Por meio dos experimentos realizados neste estudo, notou-se que com o aumento da quantidade de Ni-DSCG na reação hidrolítica do borohidreto de sódio, a produção de hidrogênio tendeu a ser favorecida; no entanto, vale a pena notar que o uso de quantidades excessivas de catalisador pode causar aglomeração das partículas

catalíticas e afetar negativamente a reação (Zou et al., 2022). O desempenho superior observado para o catalisador Ni-DSCG pode ser atribuído à boa dispersão do metal Ni no suporte e à interação sinérgica com o DSCG, o que favorece a atividade catalítica.

Os materiais à base de carbono têm frequentemente servido de suporte para catalisadores metálicos em várias reações catalíticas (Lam; Luong, 2014). A maioria desses catalisadores suportados atua em reações catalíticas para garantir a dispersão das espécies de metais catalíticos ou agentes metálicos no material usado como suporte (Auer et al., 1998). Para Saka et al. (2020), a interação metal-carbono suporte em um sistema catalítico pode ser explicada em termos da variação do potencial galvânico no sistema metal-carbono suporte, no qual há um aumento na densidade eletrônica do catalisador e uma diminuição no nível de Fermi, acelerando assim a transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito e, como resultado, há uma atividade catalítica acelerada (Saka; Kaya; Bekiroğullari, 2020). Ao mesmo tempo, o suporte em sistemas catalisadores suportados funciona como portadores das espécies catalíticas, e os componentes que o compõem podem interagir com as espécies componentes do catalisador quando são sintetizados (Munnik; De Jongh; De Jong, 2015). Grupos carboxílicos, grupos fenólicos, grupos lactônicos e grupos etéricos sob a superfície do suporte carbonáceo, reagem com as propriedades ácido/base e redox do carvão ativado, como centros de nucleação para a alta dispersão de espécies metálicas, no sistema de suporte metal-carbono (Saka; Kaya; Bekiroğullari, 2020).

3.9.3.2 Efeito do tempo de reação

O tempo de reação foi o segundo fator mais influente, com 45 minutos favorecendo maior conversão de NaBH_4 , com a geração de 600,70 mL, 510,00 mL e 400,70 mL de H_2 . No entanto, prolongar excessivamente a reação pode levar ao esgotamento da decomposição do borohidreto de sódio, saturando o meio de reação com a adsorção ou deposição de subprodutos indesejáveis (Wang et al., 2024b), o que leva à desativação gradual do catalisador, limitando a produção contínua de hidrogênio no sistema.

3.9.3.3 Efeito da concentração de NaBH_4

A concentração de NaBH_4 foi o terceiro fator mais relevante e as maiores concentrações avaliadas (5% e 7,5%) resultaram em volumes máximos de 619,00 mL e

500,00 mL de H₂, respectivamente. Foi relatado que concentrações moderadas de borohidreto de sódio aumentam a produção de hidrogênio, fornecendo mais substrato para a reação (Yu; Matthews, 2011); no entanto, deve-se notar que grandes quantidades podem causar a precipitação de subprodutos à base de borano, sendo o NaBO₂ o borano mais comum (Yu; Matthews, 2011), que revestem e bloqueiam os sítios ativos do catalisador utilizado (Abdelhamid, 2021b) e afetam negativamente a geração de hidrogênio. Os boranos são subprodutos sólidos da reação hidrolítica do borohidreto de sódio e podem ser regenerados, Chen et al. (2027) alcançaram rendimentos recordes de NaBH₄ de 90,0% através da recuperação de NaBO₂.2H₂O e 88,3% para NaBO₂.4H₂O da reação de decomposição hidrolítica do sal NaBH₄ (Chen et al., 2017).

3.9.3.4 Efeito da temperatura

A temperatura foi o parâmetro com menor influência no sistema entre os avaliados estatisticamente e, embora temperaturas mais altas acelerem a reação pelo aumento da energia cinética (Demirci, 2023b), esse efeito foi menos significativo em comparação com os demais fatores. A aplicação de temperaturas muito altas no reator pode levar a instabilidades térmicas no sistema e levar à degradação ou sinterização do catalisador heterogêneo, comprometendo sua estabilidade a longo prazo (Pinto et al., 2006) e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência da geração de hidrogênio.

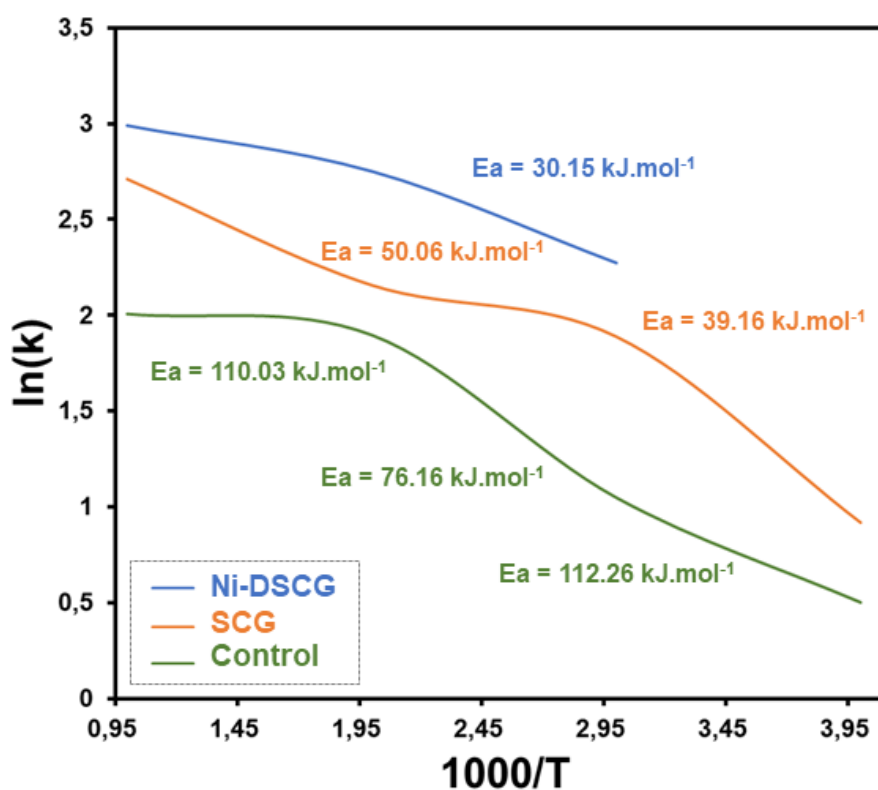
3.9.4 Energia de ativação (Ea) dos materiais

Para este estudo, a energia de ativação, calculada com base na equação de Arrhenius, foi determinada em 30,15 kJ mol⁻¹ para o catalisador de níquel suportado em borra de café desengordurada. Comparado a Ea de outros catalisadores de níquel reportados em estudos semelhantes, como Ea de 51,35 kJ mol⁻¹ (Nie et al., 2012) e 57 kJ mol⁻¹ (Şahin et al., 2013), a reação catalisada pelo Ni-DSCG demonstrou maior eficiência, evidenciada pelo menor valor de Ea.

Separadamente, o SCG puro foi usado como agente catalisador nos experimentos e apresentou valor aparente de Ea de 39,16 kJ mol⁻¹. O teste de controle compreendido pela hidrólise espontânea de NaBH₄ sem catalisador, revelou altos valores de Ea (112,26 kJ mol⁻¹), indicando uma reação lenta e pouco favorável, conforme reportado na literatura (Andrieux et al., 2011; Schlesinger et al., 1953). Contudo tanto nas reações com SCG puro quanto nos testes de controle, os valores de Ea variaram em múltiplos estágios

reacionais, conforme pode ser visto no diagrama de Arrhenius (Figura 21). A reação com Ni-DSCG foi a mais estável, com um único E_a de $30,15 \text{ kJ mol}^{-1}$, em termos cinéticos e comparado as E_a das reações com SCG puro e do controle. O bom desempenho verificado para o Ni-DSCG pode ter a ver com a boa estabilidade, distribuição uniforme de sítios ativos e maior área de superfície características de catalisadores suportados (Bekiroğullari; Kaya; Saka, 2019; Fangaj; Ceyhan, 2020).

Figure 21. Diagrama de Arrhenius para a hidrólise catalítica de NaBH_4 , mostrando a relação logarítmica entre a constante de velocidade $\ln k$ e a temperatura inversa $1000/T$. O diagrama revela a energia de ativação (E_a) e a dependência do processo com a temperatura.



Fonte: Autora (2025).

3.9.5 Reutilização do catalisador à base de níquel

Após o uso como suporte no biocatalisador metálico na reação de hidrólise do borohidreto de sódio, as borras de café desengorduradas (DSCG) mantêm parcialmente sua natureza orgânica, embora com alterações significativas em suas propriedades estruturais e químicas decorrentes dos tratamentos químicos e térmicos aplicados, bem como do próprio processo catalítico. Especificamente, após o uso, o material de suporte

torna-se mais estável e menos suscetível à degradação biológica direta, devido ao tratamento térmico e impregnação com níquel metálico e seus óxidos derivados. Em relação ao potencial impacto ambiental do resíduo de níquel, sabe-se que o níquel pode ser tóxico em concentrações e formas químicas específicas, representando um risco ambiental se descartado de forma inadequada (Kumar et al., 2021).

Quando presente em catalisadores esgotados, existe para espécies a base de níquel, a possibilidade de que não seja imediatamente descartado, mas sim considerado para possíveis rotas alternativas de recuperação e reutilização (Miceli et al., 2021). Por exemplo, após o ciclo de uso catalítico, o catalisador à base desse metal pode ser submetido a um processo de regeneração para reutilização em novos ciclos catalíticos ou, em última instância, a processos controlados de recuperação de níquel (Esmaili; Rahimpour, 2017), evitando a liberação direta no meio ambiente. E mesmo em caso de esgotamento definitivo, existem rotas de descarte ambientalmente adequadas já estabelecidas para materiais que contenham metais, como processos de recuperação por encapsulamento e disposição em aterros específicos para resíduos industriais (Trimm, 2001), reduzindo significativamente o risco de contaminação ambiental

O reaproveitamento do catalisador à base de níquel suportado em borra de café foi testado a partir da hidrólise de NaBH_4 . Isso ocorreu recuperando e submetendo o catalisador à reciclagem imediatamente após a conclusão da reação. O catalisador recuperado foi lavado com água deionizada para remover todos os materiais da superfície e seco à temperatura ambiente (Kılınç; Şahin; Saka, 2018).

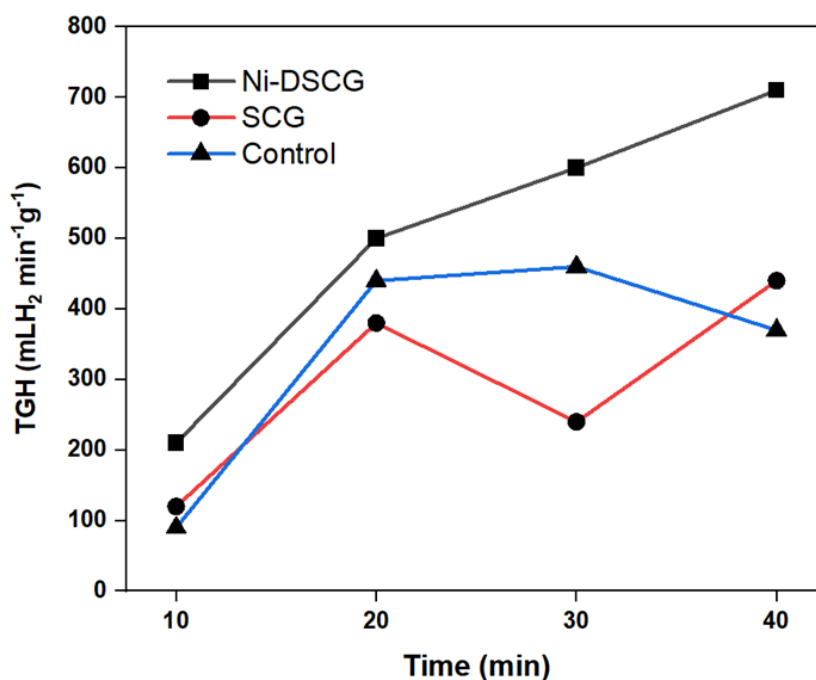
A taxa de geração de hidrogênio (HGR) obtida foi de $710,00 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, um valor alinhado ou superior a catalisadores similares à base de níquel, como dolomita (Kiren; Ayas, 2022), espuma de níquel e alumina (Yang et al., 2022)(Kılınç; Şahin; Saka, 2018), relatados na literatura para produção de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 .

Ao total o catalisador foi reutilizado por 6 ciclos, nos quais manteve mais de 85% de sua atividade inicial, indicando boa estabilidade em sua estrutura e superfície catalítica. No entanto, observamos uma ligeira diminuição na eficiência ao longo dos ciclos, possivelmente devido à lixiviação de níquel ou mudanças estruturais no material de suporte (Zou et al., 2022). Estudos futuros deverão se concentrar na otimização da estabilidade a longo prazo.

3.9.6 Taxa de geração de hidrogênio (TGH)

A Figura 22 mostra a taxa de geração de hidrogênio (TGH) em função do tempo (em minutos) a partir da reação de hidrólise de borohidreto de sódio catalisada pelos catalisadores Ni-DSCG e SCG puro, acompanhadas da reação hidrolítica espontânea do controle. TGH máxima para o catalisador Ni-DSCG foi de $710 \text{ mLH}_2\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$, enquanto para o SCG foi de $440 \text{ mLH}_2\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$. SCG apresentou propriedades catalíticas, mas provavelmente atividade catalítica com um número de sítios ativos inferiores aos de Ni-DSCG, resultando em uma taxa de geração de hidrogênio mais baixa. Com uma TGH inicial de $210 \text{ mLH}_2 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ aos 10 minutos, SCG aparece ligeiramente superior ao controle considerando o mesmo tempo, entretanto a TGH declina no tempos subsequentes, sendo superado até pelo controle em alguns intervalos de tempo. Provavelmente, a composição complexa da SCG, incluindo compostos lipídicos (Zhao et al., 2024), podem ter afetado a atividade catalítica. Em contraste, o Ni-DSCG apresentou os melhores resultados ao longo de todo o experimento, atingindo TGH máximo de $710 \text{ mLH}_2 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ de hidrogênio aos 40 minutos, quase o dobro do controle ($370 \text{ mLH}_2\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$) e 61% superior ao SCG ($440 \text{ mLH}_2 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$).

Figura 22. Taxa de produção de hidrogênio via hidrólise de borohidreto de sódio. Volume de gás hidrogênio (mL) gerado ao longo do tempo (min) durante a hidrólise de borohidreto de sódio na presença de Ni-DSCG, SCG puro e controle.

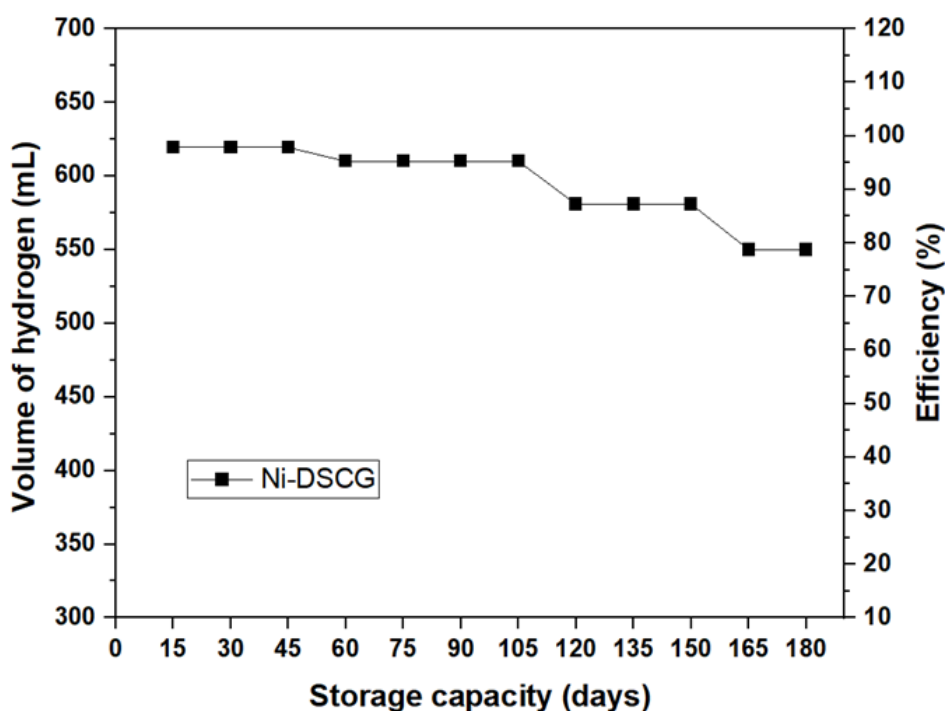


Fonte: Autora (2025).

3.9.7 Estabilidade e capacidade de estocagem do catalisador

O teste de estabilidade de estocagem do catalisador Ni-DSCG foi conduzido entre os meses de agosto a novembro de 2024, com fins de constatar se o catalisador sintetizado mantém sua atividade catalítica ao longo do tempo submetido. A Figura 23 mostra a evolução da atividade do catalisador durante 180 dias, e revela uma perda insignificante de 11,21% da atividade.

Figura 23. Estabilidade do catalisador (Ni-DSCG) avaliada ao longo de 180 dias de estocagem em recipiente fechado de baixa umidade.

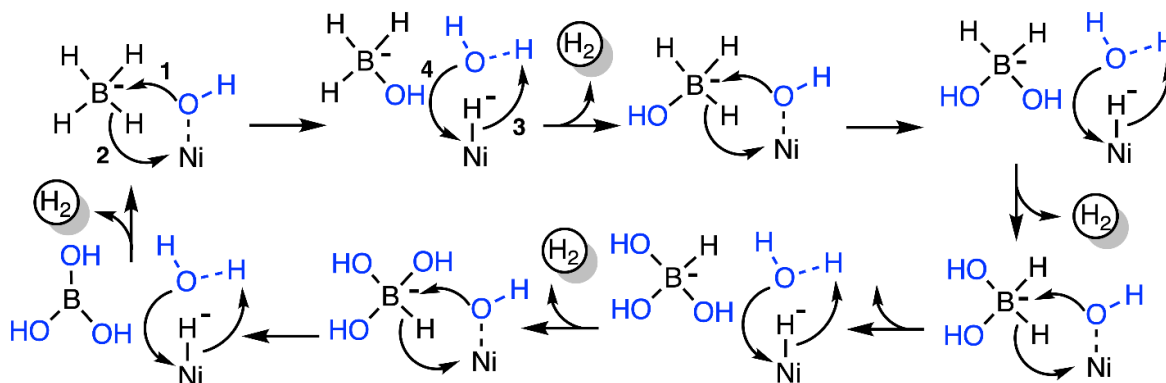


Fonte: Autora (2025).

3.9.8 Mecanismo de reação

A hidrólise do borohidreto de sódio catalisada por uma superfície metálica de níquel ocorre em etapas principais, nas quais o átomo de níquel atua como um ácido de Lewis essencial durante todo o processo (Wu et al., 2014), conforme ilustrado no mecanismo de reação apresentado no Esquema 1.

Esquema 1. Mecanismo proposto para hidrólise de borohidreto (BH_4^-) catalisada por uma superfície metálica de níquel.



Fonte: Autora (2025).

Inicialmente, uma molécula de água livre interage com a superfície do níquel, onde sofre ativação. Essa ativação ocorre quando o átomo de níquel se coordena com o par solitário do átomo de oxigênio, modulando o pKa da molécula de água e convertendo-o efetivamente em um íon hidroxila (Ghodke et al., 2020). Essa transformação aumenta sua nucleofilicidade, tornando-a mais reativa para as etapas subsequentes. O íon hidroxila recém-gerado ataca o átomo de boro, desencadeando uma substituição nucleofílica no borohidreto (Etapa 1).

Após o ataque nucleofílico, o átomo de boro sofre um deslocamento de hidreto (Etapa 2), transferindo um íon hidreto para o átomo de níquel. Essa mudança resulta na formação de uma espécie de hidreto de níquel de vida curta, que é altamente reativa. Na próxima etapa, esse intermediário reativo é colapsado quando uma molécula de água doa um próton para o hidreto de níquel (Etapa 3). Essa protonação leva à formação de gás hidrogênio, que é liberado do sistema.

A molécula de água que doou o próton agora ocupa o local no níquel, tornando-se o novo nucleófilo no ciclo subsequente da reação (Etapa 4). Isso permite que o processo se repita, com a água ativada realizando substituições nucleofílicas consecutivas no borohidreto, facilitando sua hidrólise. O mecanismo prossegue dessa maneira, com cada ciclo envolvendo a ativação da água pela superfície do níquel, o ataque nucleofílico ao boro e a formação e colapso dos intermediários do hidreto de níquel. Uma molécula de BH_4^- leva à produção de 4 mols de gás hidrogênio até ser convertida em B(OH)_3 .

3.9.9 Estimativa do consumo de energia solar fotovoltaica

Uma geração média mensal de 32,642 kWh é obtida pela a mini-usina de geração fotovoltaica do Campus Auroras da UNILAB. Tendo em vista esses dados, foi estimado o consumo de energia pelo sistema de produção limpa de hidrogênio baseando-se na geração de energia da usina local. Como resultados, obteve-se para o processamento e síntese de 40 g do catalisador metálico, foram consumidos 902,98 kWh de energia elétrica desta usina. A partir disso, estimou-se ainda a energia requerida para produzir 1 kg deste catalisador como sendo de 22,574 kWh, o que corresponde a quase 69,16% da geração média mensal da usina. Seguindo a mesma linha, e considerando que 30 mg do catalisador metálico são suficientes para gerar 619,5 mL de H₂, pode-se estimar que a produção de 1.000 L de H₂ demandará 48,43 mg do catalisador sintetizado. Assim, o consumo de energia elétrica para sintetizar esse catalisador seria de aproximadamente de 1103,82 kWh, correspondendo a 3,38% da geração média mensal da usina. Embora as estimativas apontem para um consumo elevado, principalmente para a síntese de maiores quantidades de catalisador, os resultados demonstram que o consumo de energia diminui consideravelmente quando se processa uma quantidade de catalisador suficiente para atender a uma produção maior de H₂.

4 CONCLUSÃO

Este estudo abrange a preparação de um biocatalisador metálico à base de níquel para geração eficiente de hidrogênio por meio da hidrólise de NaBH₄ usando pó de café quimicamente modificado e tratado como suporte. As análises de caracterização (FTIR, SEM, EDS, TEM, TGA e FAAS) confirmaram a composição química e as propriedades estruturais dos materiais, revelando sua porosidade e conteúdo de componentes, o que indica a modificação bem-sucedida do biocatalisador sintetizado. Os tratamentos químicos e térmicos realizados no SCG contribuíram para a modificação de suas propriedades estruturais e composicionais, melhorando a superfície de contato e aumentando os sítios ativos do catalisador. O gás hidrogênio gerado pela reação hidrolítica foi detectado em uma concentração de 49,76% usando cromatografia gasosa (GC). Devido às limitações técnicas não foi possível a obtenção de uma pureza elevada do gás H₂. Testes futuros devem incluir a purga do H₂ com gás inerte.

A reação de hidrólise de NaBH₄ catalisada pelo catalisador Ni-DSCG foi otimizada pelo método Taguchi, e uma conversão de 619,5 mL de hidrogênio foi obtida

sob as condições ótimas de reação de: 45 min, concentração de borohidreto de sódio de 5% (m/v), massa do biocatalisador de 30 mg e temperatura de 60 °C, com um valor de conversão esperado de 700,43 mL de H₂. Experimentalmente, sob as condições ótimas, um valor máximo de 619,5 mililitros de H₂ e uma TGH de 710 mL H₂ min⁻¹g⁻¹ foram obtidos. Os testes usando SCG puro como catalisador exibiram propriedades catalíticas notáveis, mas foram inferiores ao Ni-DSCG. TGH máxima de produção de hidrogênio através da reação de hidrólise de NaBH₄ por o catalisador Ni-DSCG foi encontrada em 710 mL H₂ min⁻¹g⁻¹ com a energia de ativação determinada em 30,15 kJ mol⁻¹.

CAPÍTULO 4

Conclusão geral

CONCLUSÕES GERAIS

A partir do estudo conduzido é possível chegar a algumas conclusões. A primeira delas é que a reutilização dos resíduos de SCG figura como uma estratégia sustentável para o descarte ambientalmente correto desses resíduos, além de contribuir para o desenvolvimento de uma bioeconomia circular. A análise bibliométrica revelou um aumento crescente nas publicações sobre valorização de SCG, sob a liderança de periódicos como *Journal of Cleaner Production* e *Bioresource Technology*, e identificando a Coreia do Sul como líder na produção de artigos, seguida pela China e Itália. Instituições de pesquisas de renome concentraram a maioria das publicações, e entre elas, a Erciyes Univ foi a instituição com o maior número de publicações, e o autor mais citado foi Atabani et al. As áreas de publicação estão centradas a uma ampla gama de aplicações potenciais para a indústria.

A produção de bioenergia, como biogás e biohidrogênio, aliada à conversão de bioprodutos para biorremediação ambiental, destaca-se como tendência emergente, com ênfase no uso de SCG para obtenção de biochar, extração de bioativos e melhoria de materiais poliméricos para construção sustentável. Contudo, a extração das variáveis naturais dos SCGs e as rotas de conversão de seus componentes ainda representam desafios críticos. Contudo, estudos demonstram que, por meio de biorrefinarias, é possível recuperar quase integralmente esse resíduo, aplicando-o na produção de biocombustíveis, adsorventes, biochar, materiais de construção, cosméticos e bioenergia. Esses avanços contribuem para a redução de custos, minimizam impactos ambientais e oferecem alternativas sustentáveis aos materiais convencionais derivados de fontes fósseis. Apesar disso a maioria das pesquisas ainda se encontra em fase laboratorial, necessitando de estudos em escala piloto para avaliar sua viabilidade industrial.

O biocatalisador à base de níquel (Ni-DSCG) demonstrou êxito quando aplicado na reação de hidrólise de NaBH_4 , e exibiu propriedades estruturais aprimoradas pelos tratamentos químicos e térmicos aplicados ao SCG. Embora os testes realizados com a biomassa pura (SCG) tenham exibido boa atividade catalítica inicial, possivelmente devido à sua composição rica em elementos ativos, esse desempenho não se mostrou consistente ao longo do tempo, reforçando a superioridade do catalisador Ni-DSCG para aplicações que requerem uma maior eficiência e estabilidade na reação. E a aplicação do método Taguchi na reação de hidrólise de NaBH_4 catalisada pelo catalisador Ni-DSCG possibilitou uma otimização da reação com um número reduzido de experimentos. Uma

conversão de 619,5 mL de hidrogênio foi obtida sob as condições ótimas de reação de: 45 min, concentração de borohidreto de sódio de 5% (m/v), massa do biocatalisador de 30 mg e temperatura de 60 °C, com um valor de conversão esperado de 700,43 mL de H₂. Experimentalmente, sob as condições ótimas, um valor máximo de 619,5 mililitros de H₂ e uma TGH de 710 mLH₂ min⁻¹g⁻¹ foram alcançados. A miniusina fotovoltaica do Campus Auroras da UNILAB gera uma média de 32,642 kWh por mês, dos quais 203,17 kWh foram utilizados na produção de 9 g do catalisador, representando 0,622% da energia solar gerada. Testes futuros devem incluir o aprimoramento de técnicas e equipamentos empregados no sistema reacional, na coleta de amostras de gás, para uma quantificação mais precisa.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, Abdalla M. *et al.* Hydrogen production technologies: Conventional processes. **Hydrogen Economy**, p. 381–396, 1 jan. 2023.
- ABDELHAMID, Hani Nasser. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2021.
- ADELFIGIO, Luca *et al.* Life cycle analysis of innovative building materials based on circular coffee ground supply chain. **Transportation Research Procedia**, v. 67, p. 100–108, 1 jan. 2022.
- AGATON, Casper Boongaling; BATAC, Kenneth Ian Talosig; REYES, Edgar Medrano. Prospects and challenges for green hydrogen production and utilization in the Philippines. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 41, p. 17859–17870, 12 maio 2022.
- ALAUDE DE OLIVEIRA, Maria *et al.* M-BDC (M = Co and/ or Fe) MOFs as effective catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride. **Applied Surface Science**, v. 628, 15 ago. 2023.
- ALIR, Afizah *et al.* The Efficiency of Carbon Conversion and Hydrogen Production from Tar Steam Reforming of Biomass Using Ni-Based Catalysts with Alkaline Earth Promoters. **Catalysts**, v. 13, n. 3, 1 mar. 2023.
- ALVES, José Luiz Francisco *et al.* Upgrading of banana leaf waste to produce solid biofuel by torrefaction: physicochemical properties, combustion behaviors, and potential emissions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 17, p. 25733–25747, 1 abr. 2022.
- ALVES MARTINS, Wladilson *et al.* Biohydrogen production in bioreactors: Global trends, key factors, and emerging directions. **International Journal of Hydrogen Energy** Elsevier Ltd, , 11 dez. 2024.
- ANANIKOV, Valentine P. Nickel: The “spirited horse” of transition metal catalysis. **ACS Catalysis** American Chemical Society, , 6 mar. 2015.
- ANDRADE, Carolina; PERESTRELO, Rosa; CÂMARA, José S. Valorization of Spent Coffee Grounds as a Natural Source of Bioactive Compounds for Several Industrial Applications—A Volatilomic Approach. **Foods**, v. 11, n. 12, 1 jun. 2022.
- ANDRADE, Tatiana Santos *et al.* Biochar obtained by carbonization of spent coffee grounds and its application in the construction of an energy storage device. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, p. 100061, 15 dez. 2020.
- ANDREOLA, Fernanda *et al.* Spent coffee grounds in the production of lightweight clay ceramic aggregates in view of urban and agricultural sustainable development. **Materials**, v. 12, n. 21, 1 nov. 2019.
- ANDRIEUX, Jérôme *et al.* Spontaneous hydrolysis of sodium borohydride in harsh conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 224–233, jan. 2011.
- ANGELONI, Simone *et al.* An innovative formulation to improve spent coffee characteristics as soil fertilizer: Nutrient, chemical characterization and effects on plant

germination. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 61, p. 103394, 1 out. 2024.

ARAUJO, Micheli Nolasco *et al.* A biorefinery approach for spent coffee grounds valorization using pressurized fluid extraction to produce oil and bioproducts: A systematic review. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101013, 1 jun. 2022a.

ARIA, Massimo; CUCCURULLO, Corrado. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, v. 11, n. 4, p. 959–975, 1 nov. 2017.

ARORA, Grishika *et al.* Characterization of green-synthesized carbon quantum dots from spent coffee grounds for EDLC electrode applications. **Chemical Physics Impact**, v. 9, p. 100767, 1 dez. 2024.

AUER, E. *et al.* Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 173, n. 2, p. 259–271, 25 out. 1998.

AYSELI, Mehmet Turan. New frontiers in flavor, color, and sweeteners during the post-COVID-19 period: A systematic review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 140, p. 104144, 1 out. 2023.

BALLESTEROS, Lina F.; TEIXEIRA, José A.; MUSSATTO, Solange I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3493–3503, 1 dez. 2014.

BARBIN, Douglas Fernandes *et al.* Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. **Food Research International**, v. 61, p. 23–32, 1 jul. 2014.

BARCELLOS SILVA, Ian Gardel Carvalho *et al.* Method optimization for the extraction of chlorogenic acids from coffee parchment: An ecofriendly alternative. **Food Chemistry**, v. 458, 15 nov. 2024.

BATISTA, Patrícia *et al.* Coffee Consumption during the COVID Pandemic in a Portuguese Sample: An Online Exploratory Study. **Foods**, v. 12, n. 2, 1 jan. 2023.

BATTISTA, Federico *et al.* Added-value molecules recovery and biofuels production from spent coffee grounds. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 131, p. 110007, 1 out. 2020.

BATTISTA, Federico *et al.* Biodiesel, biogas and fermentable sugars production from Spent coffee Grounds: A cascade biorefinery approach. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 125952, 1 dez. 2021.

BAYAR, Jalal *et al.* Biochar-based adsorption for heavy metal removal in water: a sustainable and cost-effective approach. **Environmental Geochemistry and Health** Springer, , 1 nov. 2024.

BAZINA, Naser *et al.* Power generation from wastewater using microbial fuel cells: A review. **Journal of Biotechnology**, v. 374, p. 17–30, 10 set. 2023.

BEJENARI, Victoria *et al.* Physicochemical characterization and energy recovery of spent coffee grounds. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 4437–4451, 1 nov. 2021.

- BEKIROĞULLARI, Mesut; KAYA, Mustafa; SAKA, Cafer. Highly efficient Co-B catalysts with *Chlorella Vulgaris* microalgal strain modified using hydrochloric acid as a new support material for hydrogen production from methanolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 14, p. 7262–7275, 15 mar. 2019.
- BEVILACQUA, Elza *et al.* The Potential of Spent Coffee Grounds in Functional Food Development. **Nutrients**MDPI, , 1 fev. 2023.
- BHUSHAN, Deepak *et al.* Insights into catalytic co-pyrolysis of spent coffee grounds and high density polyethylene (HDPE) using acid mine drainage (AMD) treated sludge based catalyst: Analysis of kinetics, mechanism and thermodynamic properties. **Sustainable Chemistry for Climate Action**, v. 5, p. 100051, 1 dez. 2024.
- BONDAM, Aline Felten *et al.* Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries. **Trends in Food Science & Technology**, v. 123, p. 172–186, 1 maio 2022.
- BORGES, Pedro Tavares *et al.* Photosynthetic green hydrogen: Advances, challenges, opportunities, and prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**Elsevier Ltd, , 2 jan. 2024.
- BURNIOL-FIGOLS, Anna *et al.* Integration of chlorogenic acid recovery and bioethanol production from spent coffee grounds. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 54–64, 15 dez. 2016.
- CAETANO, Nídia S.; SILVA, Vânia F. M.; MATA, Teresa M. Valorization of Coffee Grounds for Biodiesel Production. *In*: 2012. Disponível em: <www.aidic.it/cet>
- CAMPBELL, Robyn; XIAO, Bo; MANGWANDI, Chirangano. Production of activated carbon from spent coffee grounds (SCG) for removal of hexavalent chromium from synthetic wastewater solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 366, p. 121682, 1 ago. 2024.
- CAMPOS-VEGA, Rocio *et al.* Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, n. 1, p. 24–36, 1 set. 2015.
- CASTILLA-MARTINEZ, Carlos A. *et al.* Destabilization of Boron-Based Compounds for Hydrogen Storage in the Solid-State: Recent Advances. **Energies**, v. 14, n. 21, p. 7003, 26 out. 2021.
- CATUMBA, Batista Dala *et al.* Sustainability and challenges in hydrogen production: An advanced bibliometric analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**Elsevier Ltd, , 12 mar. 2023.
- CAVANAGH, Quinn; BROOKS, Marianne Su Ling; RUPASINGHE, H. P. Vasantha. Innovative technologies used to convert spent coffee grounds into new food ingredients: Opportunities, challenges, and prospects. **Future Foods**, v. 8, p. 100255, 1 dez. 2023.
- CHEN, Lichun *et al.* Combustion behaviour of biochars thermally pretreated via torrefaction, slow pyrolysis, or hydrothermal carbonisation and co-fired with pulverised coal. **Renewable Energy**, v. 161, p. 867–877, 1 dez. 2020.

CHEN, W. *et al.* Hydrolysis and regeneration of sodium borohydride (NaBH₄) – A combination of hydrogen production and storage. **Journal of Power Sources**, v. 359, p. 400–407, 15 ago. 2017.

CHENG, Dingli *et al.* Effective elimination of Hg(II) from water bodies with acid-modified magnetic biomass spent coffee grounds: conditional optimization and application. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 31, p. 44289–44307, 1 jul. 2024.

CORREIA, Jessyca Aline da Costa *et al.* Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cashew apple bagasse for ethanol production: Study of parameters. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 249–256, 1 jul. 2013.

CRISTÓBAL, Jorge *et al.* Techno-economic and profitability analysis of food waste biorefineries at European level. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 244–252, 1 jul. 2018.

DA SILVA AIRES, Francisco Izaias *et al.* Advanced and prospects in phenol wastewater treatment technologies: unveiling opportunities and trends. **Discover Water**, v. 4, n. 1, p. 20, 24 abr. 2024.

DA SILVA SOUSA, Patrick *et al.* Trends and challenges in hydrogen production for a sustainable energy future. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining** John Wiley and Sons Ltd, , 1 nov. 2024.

DARI, Dayana Nascimento *et al.* An Updated Review of Recent Applications and Perspectives of Hydrogen Production from Biomass by Fermentation: A Comprehensive Analysis. **Biomass (Switzerland)** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 mar. 2024.

DARI, Dayana Nascimento *et al.* Spent coffee grounds: Insights and future prospects for bioenergy and circular economy applications. **Green Technologies and Sustainability**, v. 3, n. 4, p. 100213, 1 out. 2025.

DATTATRAYA SARATALE, Ganesh *et al.* A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123800, 1 out. 2020.

DE CASTRO BIZERRA, Viviane *et al.* Opportunities for cleaner leather processing based on protease enzyme: Current evidence from an advanced bibliometric analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 191, p. 114162, 1 mar. 2024a.

DE MELO, Marcelo M. R. *et al.* Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: Measurement of extraction curves, oil characterization and economic analysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 86, p. 150–159, 1 fev. 2014a.

DE OTÁLORA, X. Díaz *et al.* valorisation of spent coffee grounds as functional feed ingredient improves productive performance of Latxa dairy ewes. **Animal Feed Science and Technology**, v. 264, p. 114461, 1 jun. 2020.

DE SOUZA, Ticiane C. *et al.* Cashew apple bagasse as a support for the immobilization of lipase B from *Candida antarctica*: Application to the chemoenzymatic production of (R)-Indanol. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 130, p. 58–69, 1 ago. 2016.

- DE-LEÓN ALMARAZ, Sofía *et al.* Identifying social aspects related to the hydrogen economy: Review, synthesis, and research perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 49, p. 601–618, 2 jan. 2024.
- DEMIRCI, Umit B. Exploring the technological maturity of hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 76, p. 29682–29698, 5 set. 2023.
- DEWI, Shinta R. *et al.* Towards a scalable cacao pod husk biorefinery: Understanding the effects of process conditions on phenolic antioxidant extraction and residual solid properties. **Chemical Engineering Science**, v. 305, 15 fev. 2025.
- DI NARDO, Alessandra *et al.* Addressing Environmental Challenges: The Role of Hydrogen Technologies in a Sustainable Future. **Energies**, v. 16, n. 23, p. 7908, 4 dez. 2023.
- DRAWER, Chris; LANGE, Jelto; KALTSCHMITT, Martin. Metal hydrides for hydrogen storage – Identification and evaluation of stationary and transportation applications. **Journal of Energy Storage**, v. 77, p. 109988, 30 jan. 2024.
- DREWNOWSKI, Jakub *et al.* Strategies toward Green Deal implementation in the context of SCG reuse and recovery in the circular economy model. **Desalination and Water Treatment**, v. 321, p. 100953, 1 jan. 2025.
- ELICHE-QUESADA, D. *et al.* The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 3, p. 270–276, 1 maio 2011.
- ELMESALAMI, Nouran; CELIK, Kemal. A critical review of engineered geopolymer composite: A low-carbon ultra-high-performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 346, p. 128491, 5 set. 2022.
- ELOFFY, M. G. *et al.* Biomass-to-sustainable biohydrogen: Insights into the production routes, and technical challenges. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 12, p. 100410, 15 nov. 2022.
- ESMAEILI, Javad; RAHIMPOUR, Farshad. Regeneration of spent nickel catalyst from hydrogenation process of edible oils: Heat treatment with hydrogen injection. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 38, p. 24197–24204, 21 set. 2017.
- ESQUIVEL, Patricia; JIMÉNEZ, Víctor M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, 1 maio 2012.
- FAGHIHIAN, Hossein *et al.* Use of clinoptilolite loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a sorbent for preconcentration of Pb(II), Ni(II), Cd(II) and Cu(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectroscopy. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 89, n. 4, p. 223–231, out. 2009.
- FAHMY, Tamer Y. A. *et al.* Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability** Springer, , 1 jan. 2020.
- FANGAJ, Enis; CEYHAN, Ayhan Abdullah. Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 35, p. 17104–17117, 10 jul. 2020.

- FRANCA, Adriana S.; OLIVEIRA, Leandro S. **Potential Uses of Spent Coffee Grounds in the Food Industry.** *FoodsMDPI*, , 1 jul. 2022.
- GHODKE, N. P. *et al.* Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma synthesized nickel nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 33, p. 16591–16605, 24 jun. 2020.
- GHOUMA, Imen *et al.* An optimization study of nickel catalyst supported on activated carbon for the 2-nitrophenol catalytic ozonation. *Desalination and Water Treatment*, v. 112, p. 242–249, 1 abr. 2018.
- GÓMEZ-DE LA CRUZ, Francisco J. *et al.* A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel Processing Technology*, v. 130, n. C, p. 188–196, 1 fev. 2015.
- GRZELCZYK, Joanna *et al.* Evaluation of the thermal stability of bioactive compounds in coffee beans and their fractions modified in the roasting process. *Food Chemistry*, v. 387, p. 132888, 1 set. 2022.
- GUIMARÃES, Cláudia Elisa César *et al.* Sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks: Advanced bibliometric analysis. *Bioresource Technology Reports*, v. 23, 1 set. 2023.
- HANSU, Tülin Avcı *et al.* Investigation of a novel Defatted Spent Coffee Ground (DSCG)-supported Ni catalyst for fuel cell and supercapacitor applications. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 191, p. 760–768, 1 nov. 2024.
- HECHMI, Sarra *et al.* Impact of raw and pre-treated spent coffee grounds on soil properties and plant growth: a mini-review. *Clean Technologies and Environmental Policy* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 nov. 2023.
- HILALI, İsmail; İŞIKER, Yusuf; ULKER, Nergiz. The hydrogen perspective for Türkiye, which is on the Asia-Europe energy transition route. Can Türkiye become hydrogen hub? *International Journal of Hydrogen Energy*, 3 jan. 2024.
- HOANG, Anh Tuan *et al.* Microbial fuel cells for bioelectricity production from waste as sustainable prospect of future energy sector. *Chemosphere*, v. 287, p. 132285, 1 jan. 2022.
- HOMEL, Michael A. *et al.* Mesoscale model and X-ray computed micro-tomographic imaging of damage progression in ultra-high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 157, p. 106799, 1 jul. 2022.
- HONG, Shuxian *et al.* Visual & quantitative identification of cracking in mortar subjected to loads using X-ray computed tomography method. *Cement and Concrete Composites*, v. 100, p. 15–24, 1 jul. 2019.
- HU, Yue *et al.* Coffee grounds modified zero-valent iron for efficient heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, v. 56, p. 104397, 1 dez. 2023.
- HUANG, Jiale *et al.* Efficient Bioethanol Production from Spent Coffee Grounds Using Liquid Hot Water Pretreatment without Detoxification. *Fermentation*, v. 10, n. 8, 1 ago. 2024.

- JAHIRUL, Mohammad I. *et al.* Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. **Energies**MDPI AG, , 2012.
- JALKH, Rita *et al.* Assessment of the Physico-Chemical Properties of Waste Cooking Oil and Spent Coffee Grounds Oil for Potential Use as Asphalt Binder Rejuvenators. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 11, p. 2125–2132, 1 nov. 2018.
- JASIŃSKA, Karina *et al.* Obtaining a biodegradable biocatalyst – study on lipase immobilization on spent coffee grounds as potential carriers. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 59, p. 103255, 1 jul. 2024.
- KALNES, Tom; SHONNARD, David R.; MARKER, Terry. Green Diesel: A Second Generation Biofuel. **International Journal Of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, p. 1–9, 2007.
- KAMIL, Mohammed *et al.* Comprehensive evaluation of the life cycle of liquid and solid fuels derived from recycled coffee waste. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150, p. 104446, 1 nov. 2019.
- KANG, Sae Byul *et al.* Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW). **Renewable Energy**, v. 113, p. 1208–1214, 1 dez. 2017.
- KARAOGLU, S.; YOLCULAR, S. Optimization of hydrogen generation process from the hydrolysis of activated Al–NaCl–SiC composites using Taguchi method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 66, p. 28289–28302, 1 ago. 2022.
- KARMEE, Sanjib Kumar. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**Elsevier Ltd, , 1 fev. 2018.
- KASSA DADA, Tewodros *et al.* Enhanced catalytic activity of Sm/CeO₂ to produce gasoline-range hydrocarbons from pyrolysis of spent coffee grounds. **Journal of the Energy Institute**, v. 115, p. 101663, 1 ago. 2024.
- KATAKOJWALA, Ranaprathap; VENKATA MOHAN, S. Multi-product biorefinery with sugarcane bagasse: Process development for nanocellulose, lignin and biohydrogen production and lifecycle analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, 15 out. 2022.
- KAUR, Kuljit; KAUR, Rajandeep; KAUR, Harpreet. A systematic review of lignocellulosic biomass for remediation of environmental pollutants. **Applied Surface Science Advances**, v. 19, p. 100547, 1 fev. 2024.
- KAYA, Mustafa. Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 23, p. 12743–12754, 28 abr. 2020a.
- KAYA, Mustafa. Production of metal-free catalyst from defatted spent coffee ground for hydrogen generation by sodium borohydride methanolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 23, p. 12731–12742, 28 abr. 2020b.
- KHOSRAVI, Kousar *et al.* Influence of nickel contents on synthesis gas production over nickel-based catalysts supported by treated activated carbon in dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 69, p. 358–371, 5 jun. 2024.

- KILINÇ, Dilek; ŞAHİN, Ömer; SAKA, Cafer. Salicylaldimine-Ni complex supported on Al₂O₃: Highly efficient catalyst for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 1, p. 251–261, 4 jan. 2018.
- KIREN, Burcu; AYAS, Nezihe. Nickel modified dolomite in the hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 45, p. 19702–19717, 26 maio 2022.
- KIRSANOVS, Vladimirs *et al.* Biomass Gasification for District Heating. *In*: Elsevier Ltd, 2017.
- KODAPE, Anup; KODAPE, Atul. Exploring coffee's impact: Aflatoxins, phytochemicals, and public health considerations. **Food Bioscience**, v. 61, p. 104991, 1 out. 2024.
- KOJIMA, Hirokazu *et al.* Influence of renewable energy power fluctuations on water electrolysis for green hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 12, p. 4572–4593, 8 fev. 2023.
- KONDAMUDI, Narasimharao; MOHAPATRA, Susanta K.; MISRA, Mano. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 24, p. 11757–11760, 24 dez. 2008.
- KOOKOS, I. K. Technoeconomic and environmental assessment of a process for biodiesel production from spent coffee grounds (SCGs). **Resources, Conservation and Recycling**, v. 134, p. 156–164, 1 jul. 2018.
- KOVALCIK, Adriana; OBRUCA, Stanislav; MAROVA, Ivana. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 110, p. 104–119, 1 jul. 2018.
- KRBEČKOVÁ, Veronika; PLACHÁ, Daniela. Raw biowaste conversion to high-value compounds for food, cosmetic and pharmaceutical industries. **Environmental Research**, v. 263, p. 120134, 15 dez. 2024.
- KUA, Teck Ang *et al.* Strength assessment of spent coffee grounds-geopolymer cement utilizing slag and fly ash precursors. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 565–575, 15 jul. 2016.
- KUMAR, Amit *et al.* Nickel in terrestrial biota: Comprehensive review on contamination, toxicity, tolerance and its remediation approaches. **Chemosphere**, v. 275, p. 129996, 1 jul. 2021.
- KUMAR, Ravindra; KUMAR, Anil; PAL, Amit. Overview of hydrogen production from biogas reforming: Technological advancement. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 82, p. 34831–34855, 30 set. 2022.
- LA SCALIA, Giada *et al.* Coffee biowaste valorization within circular economy: an evaluation method of spent coffee grounds potentials for mortar production. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 26, n. 9, p. 1805–1815, 1 set. 2021.
- LAM, Edmond; LUONG, John H. T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. **ACS Catalysis** American Chemical Society, , 3 out. 2014.

- LEAL VIEIRA CUBAS, Anelise *et al.* Oil extraction from spent coffee grounds assisted by non-thermal plasma. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117171, 1 nov. 2020.
- LEE, Byoung Hwa *et al.* Effect of torrefaction and ashless process on combustion and NO_x emission behaviors of woody and herbaceous biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 151, p. 106133, 1 ago. 2021.
- LEE, Yoon Gyo *et al.* Value-Added Products from Coffee Waste: A Review. **Molecules**MDPI, , 1 abr. 2023.
- LEOW, Yihao *et al.* Recycling of spent coffee grounds for useful extracts and green composites. **RSC Advances**, v. 11, n. 5, p. 2682–2692, 11 jan. 2021.
- LEPAGE, Thibaut *et al.* Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. **Biomass and Bioenergy**Elsevier Ltd, , 1 jan. 2021.
- LI, Yunchao *et al.* A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123614, 1 set. 2020.
- LI, Zhongye *et al.* Research advances on the consolidated bioprocessing of lignocellulosic biomass. **Engineering Microbiology**, v. 4, n. 2, p. 100139, 1 jun. 2024.
- LIAO, Hong *et al.* Novel approach for corn straw biorefineries: Production of xylooligosaccharides, lignin and ethanol by nicotinic acid hydrolysis and pentanol pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 395, 1 mar. 2024.
- LIN, Andy; BAGNATO, Giuseppe. Revolutionising energy storage: The Latest Breakthrough in liquid organic hydrogen carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 63, p. 315–329, 18 abr. 2024.
- LOPES, Amanda Fonseca; FERNANDES, Tatiana Sainara Maia; DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira. Barrier Discharge Ionization Detector in Gas Chromatography: A Review on Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**Taylor and Francis Ltd., , 2023.
- LÓPEZ-LINARES, Juan C. *et al.* A biorefinery approach for the valorization of spent coffee grounds to produce antioxidant compounds and biobutanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 147, p. 106026, 1 abr. 2021.
- LOURITH, Nattaya *et al.* Spent coffee waste: A sustainable source of cleansing agent for a high-performance makeup remover. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, p. 100826, 1 out. 2022.
- MA, Nan *et al.* Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, p. 379–396, 2 jan. 2024.
- MA, Shuaishuai *et al.* Methane production performances of different compositions in lignocellulosic biomass through anaerobic digestion. **Energy**, v. 189, p. 116190, 15 dez. 2019.
- MAANANE, Fadwa *et al.* Super-efficient removal of yellow 161 anionic dye from water by activated carbon based on coffee grounds. **Desalination and Water Treatment**, v. 320, p. 100713, 1 out. 2024.

- MAHMOUD, Eyas; ATABANI, A. E.; BADRUDDIN, Irfan Anjum. Valorization of spent coffee grounds for biogas production: A circular bioeconomy approach for a biorefinery. **Fuel**, v. 328, p. 125296, 15 nov. 2022.
- MARTINS, Ana M.; MARTO, Joana M. A sustainable life cycle for cosmetics: From design and development to post-use phase. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 35, p. 101178, 1 out. 2023.
- MASSAYA, Jackie *et al.* Conceptualization of a spent coffee grounds biorefinery: A review of existing valorisation approaches. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p. 149–166, 1 nov. 2019.
- MATRAPAZI, V. K.; ZABANIOTOU, A. Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy solution. **Science of The Total Environment**, v. 718, p. 137316, 20 maio 2020.
- MCNUTT, Josiah; HE, Quan (Sophia). Spent coffee grounds: A review on current utilization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 78–88, 25 mar. 2019.
- MELO, Rafael Leandro Fernandes *et al.* Recent applications and future prospects of magnetic biocatalysts. **International Journal of Biological Macromolecules** Elsevier B.V., , 31 dez. 2023.
- MELO, Rafael Leandro Fernandes *et al.* A comprehensive review on enzyme-based biosensors: Advanced analysis and emerging applications in nanomaterial-enzyme linkage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 264, p. 130817, 1 abr. 2024a.
- MELO, Rafael Leandro Fernandes *et al.* Enhancing biocatalyst performance through immobilization of lipase (Eversa® Transform 2.0) on hybrid amine-epoxy core-shell magnetic nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 264, p. 130730, 1 abr. 2024b.
- MELO, Rafael Leandro Fernandes *et al.* Global Advancements in Bioactive Material Manufacturing for Drug Delivery: A Comprehensive Study. **ACS Omega**, v. 10, n. 1, p. 1207–1225, 14 jan. 2025.
- MESSELE, Hailetsion Mandie; ASRES, Yihunie Hibstie; HIRUY, Biniyam Zewdie. Determination of chemical elements of barley and teff using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 211, p. 111401, 1 set. 2024.
- MIAO, Zhihuan *et al.* Recent advances in graphitic carbon nitride-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production. **Materials Reports: Energy**, v. 3, n. 4, p. 100235, 1 nov. 2023.
- MICELI, Mariachiara *et al.* Recovery/reuse of heterogeneous supported spent catalysts. **Catalysts** MDPI, , 1 maio 2021.
- MOHD NOOR, Nurfarhana Nabila *et al.* Valorization of coffee residues improve bioelectricity generation and benthic nutrient removal in sediment microbial fuel cells. **Biomass and Bioenergy**, v. 194, p. 107637, 1 mar. 2025.

MUKHERJEE, Alivia *et al.* Carbon dioxide capture from flue gas in biochar produced from spent coffee grounds: Effect of surface chemistry and porous structure. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106049, 1 out. 2021.

MUNNIK, Peter; DE JONGH, Petra E.; DE JONG, Krijn P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**American Chemical Society, , 22 jul. 2015.

MUÑOZ VELASCO, P. *et al.* Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. **Construction and Building Materials**, v. 63, p. 97–107, 30 jul. 2014.

MUSSATTO, Solange I. *et al.* Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, jul. 2011.

NEGRO, Viviana; NOUSSAN, Michel; CHIARAMONTI, David. The Potential Role of Ammonia for Hydrogen Storage and Transport: A Critical Review of Challenges and Opportunities. **Energies**, v. 16, n. 17, p. 6192, 25 ago. 2023.

NEME, Ibsa; GONFA, Girma; MASI, Chandran. Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. **Heliyon**, v. 8, n. 12, p. e11940, 1 dez. 2022.

NEMITALLAH, Medhat A. *et al.* Review on techno-economics of hydrogen production using current and emerging processes: Status and perspectives. **Results in Engineering**, v. 21, p. 101890, 1 mar. 2024.

NETO, Francisco Simão *et al.* Research Progress and Trends on Utilization of Lignocellulosic Residues as Supports for Enzyme Immobilization via Advanced Bibliometric Analysis. **Polymers**MDPI, , 1 maio 2023.

NGUYEN, Tuan *et al.* 3D meso-scale modelling of foamed concrete based on X-ray Computed Tomography. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 583–598, 10 nov. 2018.

NGUYEN, Tuan Anh *et al.* Exploring sustainable solutions: Utilizing recycled coffee grounds as a new bio-adsorbent material for removal of Pb(II) ions from water. **Vietnam Journal of Chemistry**, 2024.

NGUYEN, Tuan Anh; NGUYEN, Quang Tung. Hybrid Biocomposites Based on Used Coffee Grounds and Epoxy Resin: Mechanical Properties and Fire Resistance. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2021, 2021.

NIE, M. *et al.* Ni–Fe–B catalysts for NaBH₄ hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1568–1576, 1 jan. 2012.

OTTO, Marcel *et al.* Optimal hydrogen carrier: Holistic evaluation of hydrogen storage and transportation concepts for power generation, aviation, and transportation. **Journal of Energy Storage**, v. 55, p. 105714, 30 nov. 2022.

PAGALAN, Efren *et al.* Activated carbon from spent coffee grounds as an adsorbent for treatment of water contaminated by aniline yellow dye. **Industrial Crops and Products**, v. 145, p. 111953, 1 mar. 2020.

PAMBUDI, Suluh; SAECHUA, Wanphut; JONGYINGCHAROEN, Jiraporn Sripinyowanich. A thermogravimetric assessment of eco-friendly biochar from

oxidative torrefaction of spent coffee grounds: Combustion behavior, kinetic parameters, and potential emissions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 33, p. 103472, 1 fev. 2024.

PAUL, Subhash; DUTTA, Animesh. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 130, p. 164–174, 1 mar. 2018.

PELUSO, Mariano. Coffee By-Products: Economic Opportunities for Sustainability and Innovation in the Coffee Industry. *In*: MDPI AG, 1 set. 2023.

PENDSE, Dhanashri S.; DESHMUKH, Minal; PANDE, Ashwini. Different pre-treatments and kinetic models for bioethanol production from lignocellulosic biomass: A review. **Heliyon**, v. 9, n. 6, p. e16604, 1 jun. 2023.

PEREIRA, E. B. ; *et al.* Atlas Brasileiro de Energia Solar. **INPE**, v. 2, p. 1–80, 2017.

PINTO, A. M. F. R. *et al.* Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 10, p. 1341–1347, 1 ago. 2006.

PRABU, Samikannu; CHIANG, Kung Yuh. Synergistic effect of Pd-Co₃O₄ nanoparticles supported on coffee-derived sulfur, nitrogen-codoped hierarchical porous carbon for efficient methanolysis of NaBH₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 938, 25 mar. 2023.

PRASAD, Shiv *et al.* Review on biofuel production: Sustainable development scenario, environment, and climate change perspectives – A sustainable approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, p. 111996, 1 abr. 2024.

PRIMAZ, Carmem T. *et al.* Influence of the temperature in the yield and composition of the bio-oil from the pyrolysis of spent coffee grounds: Characterization by comprehensive two dimensional gas chromatography. **Fuel**, v. 232, p. 572–580, 15 nov. 2018.

RAHIMNEJAD, M. *et al.* A novel microbial fuel cell stack for continuous production of clean energy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5992–6000, 1 abr. 2012.

RAJESH BANU, J. *et al.* Biorefinery of spent coffee grounds waste: Viable pathway towards circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122821, 1 abr. 2020.

RAJESH BANU, J. *et al.* Spent coffee grounds based circular bioeconomy: Technoeconomic and commercialization aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 152, p. 111721, 1 dez. 2021.

RAMBHATLA, Nikhill *et al.* Biomass pyrolysis for biochar production: Study of kinetics parameters and effect of temperature on biochar yield and its physicochemical properties. **Results in Engineering**, v. 25, p. 103679, 1 mar. 2025.

RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química** Sociedade Brasileira de Química, , 1 jan. 2017.

RIBEIRO-SANCHES, Marcio Augusto *et al.* Valorization of brewer's spent grains (BSG) through alkaline hydrogen peroxide processing: Effect on composition, structure

- and rheological properties. **Food and Bioproducts Processing**, v. 147, p. 239–250, 1 set. 2024.
- ROBLES, Irma *et al.* A statistical approach to study the valorization process of spent coffee ground. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 2463–2475, 2022.
- ROCHA, Thales G. *et al.* Lipase Cocktail for Optimized Biodiesel Production of Free Fatty Acids from Residual Chicken Oil. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 4, p. 1155–1166, 1 abr. 2021.
- SABERIAN, Mohammad *et al.* Recycling of spent coffee grounds in construction materials: A review. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 20 mar. 2021.
- SAELI, Manfredi *et al.* Architectural technologies for life environment: Spent coffee ground reuse in lime-based mortars. A preliminary assessment for innovative green thermo-plasters. **Construction and Building Materials**, v. 319, p. 126079, 14 fev. 2022.
- SAELI, Manfredi *et al.* The coffee-house: Upcycling spent coffee grounds for the production of green geopolymeric architectural energy-saving products. **Energy and Buildings**, v. 286, p. 112956, 1 maio 2023.
- ŞAHİN, Ömer *et al.* Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 729–735, 15 out. 2013.
- SAKA, Cafer; KAYA, Mustafa; BEKIROĞULLARI, Mesut. Chlorella vulgaris microalgae strain modified with zinc chloride as a new support material for hydrogen production from NaBH₄ methanolysis using CuB, NiB, and FeB metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1959–1968, 13 jan. 2020.
- SALES, Misael B. *et al.* Sustainable Feedstocks and Challenges in Biodiesel Production: An Advanced Bibliometric Analysis. **Bioengineering** MDPI, , 1 out. 2022.
- SALES, Misael Bessa *et al.* Trends and Opportunities in Enzyme Biosensors Coupled to Metal-Organic Frameworks (MOFs): An Advanced Bibliometric Analysis. **Electrochem**, v. 4, n. 2, p. 181–211, 1 jun. 2023.
- SANTOS, Fernando *et al.* Productive potential and quality of rice husk and straw for biorefineries. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, n. 1, p. 117–126, 1 mar. 2017.
- SAXENA, Reena; LADDHA, Harshita; BHOI, Rohidas Gangaram. Sustainable management of spent coffee grounds: applications, decompositions techniques and structural analysis. **Journal of Material Cycles and Waste Management** Springer, , 2024.
- SCHLESINGER, H. I. *et al.* Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, p. 215–219, 1953.
- SEBBAHI, Seddiq *et al.* Assessment of the three most developed water electrolysis technologies: Alkaline Water Electrolysis, Proton Exchange Membrane and Solid-Oxide Electrolysis. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, p. 140–145, 1 jan. 2022.

- SECO, A. *et al.* Characterization of Biomass Briquettes from Spent Coffee Grounds and Xanthan Gum Using Low Pressure and Temperature. **Bioenergy Research**, v. 13, n. 1, p. 369–377, 1 mar. 2020.
- SHAKARAMI, Kiyam; RAHIM RAHNAMA, Mohammad. Spatial analysis of the impacts of the urban form on the energy consumption of Karaj over the Covid-19 era (2019–2022). **Energy and Buildings**, v. 298, p. 113568, 1 nov. 2023.
- SHIVA KUMAR, S.; LIM, Hankwon. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, 1 nov. 2022.
- SIMÃO NETO, Francisco *et al.* Green Enzymatic Synthesis of Geranyl Butyrate: Process Optimization and Mechanistic Insights. **ACS Omega**, 2023.
- SINGH, Tanim Arpit *et al.* Spent coffee ground: transformation from environmental burden into valuable bioactive metabolites. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology** Springer Science and Business Media B.V., , 1 dez. 2023.
- SOLOMAKOU, Nikoletta *et al.* Recovery of phenolic compounds from spent coffee grounds through optimized extraction processes. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 25, p. 100592, 1 abr. 2022.
- SPADI, Agnese *et al.* Hydrodistillation of coffee by-products to recover of bioactive compounds: The spent coffee ground and coffee silvers skin case-study. **Chemical Engineering Transactions**, v. 87, p. 313–318, 2021.
- SUGEBO, Berhanu. A review on enhanced biofuel production from coffee by-products using different enhancement techniques. **Materials for Renewable and Sustainable Energy** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 ago. 2022.
- SUPANG, Wirasinee *et al.* Biodiesel Production from Spent Coffee Grounds by Using Ethanollic Extraction and Supercritical Transesterification. **Bioenergy Research**, 2024.
- TAHIR, Khurram *et al.* Spent Tea Leaves and Coffee Grounds as Potential Biocathode for Improved Microbial Electrosynthesis Performance. **International Journal of Energy Research**, v. 2023, 2023.
- TAIFOURIS, Manuel; CORAZZA, Marcos L.; MARTÍN, Mariano. Integrated Design of Biorefineries Based on Spent Coffee Grounds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 1, p. 494–506, 13 jan. 2021.
- TAMILSELVAN, Kavin *et al.* Sustainable valorisation of coffee husk into value added product in the context of circular bioeconomy: Exploring potential biomass-based value webs. **Food and Bioproducts Processing**, v. 145, p. 187–202, 1 maio 2024.
- TEHRANI, Majid *et al.* Extracted dyes' stability as obtained from spent coffee grounds on silk fabrics using eco-friendly mordants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 26, p. 68625–68635, 1 jun. 2023.
- TINOCO-CAICEDO, Diana L. *et al.* Simulation and exergoeconomic analysis of the syngas and biodiesel production process from spent coffee grounds. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 28, p. 101556, 1 dez. 2021.
- TRIMM, D. L. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 153–160, 30 abr. 2001.

- TSANG, Yiu Fai *et al.* Production of bioplastic through food waste valorization. **Environment International**, v. 127, p. 625–644, 1 jun. 2019.
- VARDON, Derek R. *et al.* Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 10, p. 1286–1294, 7 out. 2013.
- VEITÍA-DE-ARMAS, L. *et al.* Green solvent-based lipid extraction from guava seeds and spent coffee grounds to produce biodiesel: Biomass valorization and esterification/transesterification route. **Industrial Crops and Products**, v. 214, p. 118535, 1 ago. 2024.
- VYDRINA, Irina *et al.* A new method for determination of lignocellulose crystallinity from XRD data using NMR calibration. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 5, p. 100305, 1 jun. 2023.
- WANG, Changqing *et al.* Mesoscopic 3D simulation and in-situ 4D CT investigation on the mechanical behaviors of high-toughness recycled aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, v. 442, p. 137560, 6 set. 2024a.
- WANG, Changqing; DU, Zhicheng. Microscopic interface deterioration mechanism and damage behavior of high-toughness recycled aggregate concrete based on 4D in-situ CT experiments. **Cement and Concrete Composites**, v. 153, p. 105720, 1 out. 2024.
- WANG, Qing *et al.* Pretreating lignocellulosic biomass by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP) for enzymatic hydrolysis: Evaluating the pretreatment flexibility on feedstocks and particle sizes. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 420–428, 1 ago. 2014.
- WANG, Shuaishuai; LI, Wansheng; LI, Guangfen. Polyethyleneimine modified spent coffee grounds as a novel bio-adsorbent for selective adsorption of anionic Congo red and cationic Methylene blue. **Desalination and Water Treatment**, v. 290, p. 147–161, 1 abr. 2023.
- WANG, Tianhao *et al.* Mechanism of catalytic performance enhancement for hydrolysis of sodium borohydride by modification of cobalt boride with metals: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 85, p. 120–134, 4 out. 2024b.
- WHISTANCE, Jarrett; DEBNATH, Deepayan; THOMPSON, Wyatt. A biofuels outlook for the U.S. and Brazil and what it might mean for sustainable development goal 7. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 5, 2023.
- WILKINSON, Julian; MAYS, Tim; MCMANUS, Marcelle. Review and meta-analysis of recent life cycle assessments of hydrogen production. **Cleaner Environmental Systems**, v. 9, p. 100116, 1 jun. 2023.
- WU, Hanjing *et al.* Effect of processing on bioaccessibility and bioavailability of bioactive compounds in coffee beans. **Food Bioscience**, v. 46, p. 101373, 1 abr. 2022.
- WU, Zhijie *et al.* Mechanism and kinetics of sodium borohydride hydrolysis over crystalline nickel and nickel boride and amorphous nickel-boron nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 596–603, 15 dez. 2014.
- XU, Fengyan *et al.* A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH₄ solution catalyzed by Co-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy** Elsevier Ltd, , 2 jan. 2024.

- YADAV, Ganta Mohith *et al.* Alkali/transition metal decorated borophene in hydrogen storage through adsorption: A review. **Hybrid Advances**, v. 5, p. 100149, 1 abr. 2024.
- YANG, Feiyan *et al.* Hydrolysis of sodium borohydride using a highly stable catalyst of ruthenium nanoparticles supported by cobalt–nickel hydroxide-coated nickel foam. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 926, p. 166902, 10 dez. 2022.
- YANG, Z. J. *et al.* 4D characterisation of damage and fracture mechanisms of ultra high performance fibre reinforced concrete by in-situ micro X-Ray computed tomography tests. **Cement and Concrete Composites**, v. 106, p. 103473, 1 fev. 2020.
- YEOH, Lyn; NG, Kok Siew. Future Prospects of Spent Coffee Ground Valorisation Using a Biorefinery Approach. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 179, p. 106123, 1 abr. 2022.
- YU, Lin; MATTHEWS, Michael A. Hydrolysis of sodium borohydride in concentrated aqueous solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7416–7422, 1 jul. 2011.
- YUN, Beom Yeol *et al.* Circular reutilization of coffee waste for sound absorbing panels: A perspective on material recycling. **Environmental Research**, v. 184, p. 109281, 1 maio 2020.
- YUSUFOĞLU, Büşra *et al.* Bio-recycling of spent coffee grounds: Recent advances and potential applications. **Current Opinion in Food Science**, v. 55, p. 101111, 1 fev. 2024.
- ZABANIOTOU, Anastasia; KAMATEROU, Paraskevi. Food waste valorization advocating Circular Bioeconomy - A critical review of potentialities and perspectives of spent coffee grounds biorefinery. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 1553–1566, 20 fev. 2019.
- ZAVALA, Vanessa Rute *et al.* Challenges and innovations in green hydrogen storage technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 113, p. 322–339, 27 mar. 2025.
- ZHANG, Congyu *et al.* Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index. **Applied Energy**, v. 220, p. 598–604, 15 jun. 2018.
- ZHANG, Jixian *et al.* Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 95, p. 183–195, 1 jan. 2020.
- ZHANG, Junrui *et al.* Preparation and regeneration of metal borohydrides for high-density hydrogen supply: Progress, challenges, and perspectives. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 951, p. 169887, 5 ago. 2023.
- ZHAO, Nan *et al.* Spent coffee grounds: Present and future of environmentally friendly applications on industries-A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 143, p. 104312, 1 jan. 2024.
- ZHENG, Wandong *et al.* COVID-19 Impact on Operation and Energy Consumption of Heating, Ventilation and Air-Conditioning (HVAC) Systems. **Advances in Applied Energy**, v. 3, p. 100040, 25 ago. 2021.

ZHENG, Yuting *et al.* Integrated green process for efficient mannose and manno oligosaccharides production from spent coffee grounds. **Food Bioscience**, v. 61, p. 104876, 1 out. 2024.

ZOU, Rongge *et al.* Biochar: From by-products of agro-industrial lignocellulosic waste to tailored carbon-based catalysts for biomass thermochemical conversions. **Chemical Engineering Journal**, v. 441, p. 135972, 1 ago. 2022.