

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

SUZIMARA REIS DA SILVA

**ANÁLISE EXERGÉTICA E O USO EFICIENTE DE RECURSOS EM PROCESSOS
BIOTECNOLÓGICOS: modelagem e otimização de variáveis de processo**

**BELO HORIZONTE - MG
2021**

SUZIMARA REIS DA SILVA

**ANÁLISE EXERGÉTICA E O USO EFICIENTE DE RECURSOS EM PROCESSOS
BIOTECNOLÓGICOS: modelagem e otimização de variáveis de processo**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia de sistemas em processo

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa

Coorientador: Boutros Sarrouh

BELO HORIZONTE – MG

2021

S586a

Silva, Suzimara Reis da.

Análise exergética e o uso eficiente de recursos em processos biotecnológicos [recurso eletrônico]: modelagem e otimização de variáveis de processo/ Suzimara Reis da Silva. - 2021.

1 recurso online (138 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa.

Coorientador: Boutros Sarrouh.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexo: f. 137-138.

Bibliografia: f. 124-136.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biotecnologia – Teses.
3. Exergia – Teses. 4. Otimização matemática – Teses.

I. Costa, Andréa Oliveira Souza da. II. Sarrouh, Boutros.

III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.

IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"ANÁLISE EXERGÉTICA E O USO EFICIENTE DE RECURSOS EM PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS: MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO"

Suzimara Reis da Silva

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOCTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

62ª TESE APROVADA EM 17 DE DEZEMBRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Igor José Boggione Santos, Usuário Externo**, em 17/12/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Domingos Fabiano de Santana Souza, Usuário Externo**, em 17/12/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Oliveira Souza da Costa, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 17/12/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Boutros Sarrouh, Usuário Externo**, em 17/12/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eslly Ferreira da Costa Junior, Professor do Magistério Superior**, em 17/12/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Cristina Cren, Coordenador(a) de curso**, em 17/12/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonella Lombardi Costa, Membro**, em 17/12/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1094482** e o código CRC **03CA53D8**.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter permitido que valores e sentimentos tão nobres pudessem ter se manifestado nas pessoas que fizeram parte, direta e indiretamente, da execução desse trabalho. E por ter mostrado que não construímos nada sozinhos.

Aos meus pais Geraldo e Madalena, pelas demonstrações diárias de apoio e afeto. Não há palavras capazes de expressar minha gratidão por tanto amor. À minha irmã Rosi (minha melhor amiga), sempre disposta a uma boa conversa. Obrigada por sua compreensão e incentivo.

Ao meu querido marido Carlos Alan, pela compreensão e carinho, mesmo quando o cansaço e a falta de tempo não me permitiram estar tão presente quanto gostaria.

À minha orientadora, Dra. Andréa Oliveira, pela forma generosa com que transmitiu seu conhecimento, pela sua sabedoria, boa vontade e gentileza. Ao meu co-orientador, Dr. Boutros Sarrouh, por toda a sua atenção, apoio, carinho e motivação oferecidos. Ao Dr. Esly, pela entusiasta troca de ideias, apoio, motivação e carinho oferecidos durante a realização deste projeto.

À Gabriela Niquini, Gabriel Bonanato e Túlio Anacleto pelo entusiasmo, cooperação, dedicação e carinho com que me ajudaram neste projeto de doutorado. Aos colegas do Laboratório de Modelagem e Otimização de processos da UFMG pelas dicas fabulosas, disponibilidade e paciência e, é claro, pelos momentos de descontração.

Ao Capes pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

A análise exergetica é uma ferramenta útil para avaliar a sustentabilidade de processos biotecnológicos. A aplicação da análise exergetica como estratégia para o estudo e seleção das variáveis de processo é ainda pouco explorada no campo da biotecnologia. O conhecimento da exergia química padrão dos compostos envolvidos no sistema estudado é, normalmente, necessário para a análise. No entanto, o cálculo desta propriedade termodinâmica, em muitos casos, não é trivial, uma vez que ainda existe um número limitado de dados disponíveis na literatura para biocompostos. Diante disso, esta tese apresenta uma proposta para tomada de decisão de condições operacionais de biorreatores baseada em exergia. Inicialmente, foi realizada uma análise dos modelos de predição de exergia química padrão comumente aplicados em estudos de análise exergetica. Esta análise foi dividida em três etapas. A primeira etapa teve como objetivo realizar um levantamento bibliográfico sobre as metodologias de predição das propriedades comumente empregadas para compostos de relevância biotecnológica. Com base no levantamento bibliográfico, foi identificada a carência de metodologias específicas para estimativa de exergia química padrão, levando ao uso de métodos alternativos de cálculo. Na segunda etapa, os modelos mais promissores de predição aplicados à biocompostos foram investigados mais detalhadamente. O desempenho da predição foi avaliado para modelos baseados no método de contribuição de grupo (CG) e para uma correlação semi-empírica que considera a combustão completa do composto em questão e banco de dados empíricos. Na terceira etapa, foram propostos modelos para predição de exergia química específica para compostos orgânicos puros e macromoléculas de relevância biotecnológica. Finalmente, foi realizada a análise exergetica do processo de produção de xilitol como estratégia para a tomada de decisão de condições operacionais do biorreator mais produtivas e sustentáveis. Os resultados obtidos mostraram que o método baseado em CG apresentou melhor desempenho estatístico, apresentando um ajuste de R^2 igual a 0,98, erro absoluto médio de $0,56 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e erro relativo médio de 4,21%. O modelo proposto para a estimativa da propriedade apresentou valores de R^2 e erro relativo médio de 99,41% e 2,30%, respectivamente. Com relação à análise exergetica, a metodologia proposta mostrou ser uma ferramenta útil para o desenvolvimento de sistemas fermentativos para a produção de xilitol sob o ponto de sustentabilidade.

Palavras-chave: Análise exergetica; processos biotecnológicos; otimização.

ABSTRACT

Exergy analysis is a useful tool to assess the sustainability of biotechnological processes. The application of exergetic analysis as a strategy for the study and selection of process variables is still little explored in the field of biotechnology. Knowledge of the standard chemical exergy of the compounds involved in the studied system is usually necessary for the analysis. However, the calculation of this thermodynamic property, in many cases, is not trivial, since there is still a limited number of thermodynamic data available in the literature for biocompounds. Therefore, this thesis presents a proposal for decision-making on operating conditions of bioreactors based on exergy. Initially, an analysis of the standard chemical exergy prediction models commonly applied in exergetic analysis studies was performed. This analysis was divided into three stages. The first stage aimed to carry out a bibliographical survey on the property prediction methodologies commonly used for biotechnologically relevant compounds. In the second stage, the most promising prediction models applied to biocompounds were investigated in more detail. The prediction performance was evaluated for models based on the group contribution method and for a semi-empirical correlation that considers the complete combustion of the compound in question and empirical database. In the third step, hybrid models for prediction of specific chemical exergy for pure organic compounds and macromolecules of biotechnological relevance were proposed. Finally, an exergetic analysis of the xylitol production process was carried out as a strategy for decision-making on more productive and sustainable operating conditions for the bioreactor. The results obtained showed that the GC-based method presented better statistical performance, presenting an adjustment of R^2 equal to 0.98, mean absolute error of 0.56 MJ.kg^{-1} and mean relative error of 4.21%. The proposed model for property estimation showed R^2 values and mean relative error of 99.41% and 2.30%, respectively. Regarding the exergetic analysis, the proposed methodology proved to be a useful tool for the development of fermentative systems for the production of xylitol from the point of sustainability.

Keywords: Exergy analysis; biotechnological processes; optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ilustração qualitativa das relações entre o impacto ambiental e a sustentabilidade de um processo e sua eficiência exergética total. Fonte: Dincer e Rosen (2005).....	33
Figura 3.2 - Gráficos comparativos entre dados da literatura e valores de exergia química preditos pelos modelos de (a) Morris e Szargut (1986), utilizando dados de Δg_f° estimados pelo método CG e (b) Song et al. (2012).	57
Figura 4.3 - Esquema da metodologia utilizada para o desenvolvimento e avaliação de desempenho do modelo híbrido proposto para a predição da exergia química específica das biomoléculas consideradas, empregando-se 3 conjuntos de dados de compostos obtidos da literatura.....	64
Figura 4.4 - Comparação entre os valores de exergia química preditos usando modelos segregados para compostos orgânicos puros (a) sólidos (ExS ₁ - abscissa) e (b) líquidos (ExL ₁ - abscissa) e os valores preditos a partir do modelo unificado ExSL ₁ (ordenada).....	77
Figura 4.5 - Gráficos comparativos entre dados de exergia química documentados na literatura e os valores preditos pelo modelo ExSL ₁ para o conjunto de dados 1 (a) e conjunto de dados 2 (b), assim como usando o modelo ExSL ₂ para o conjunto de dados 1 (c) e conjunto de dados 2 (d)..	78
Figura 5.6 - Estrutura esquemática da biomassa lignocelulósica, evidenciando as microfibrilas de celulose associadas à hemicelulose que, por sua vez, está covalentemente ligada à lignina..	86
Figura 5.7 - Esquema simplificado das etapas do processo biotecnológico para a produção de xilitol a partir de biomassa lignocelulósica..	87
Figura 5.8 - Metodologia adotada por Sarrouh (2009) no estudo da produção fermentativa de xilitol em reator de leito fluidizado utilizando bagaço de cana-de-açúcar e células imobilizadas..	90
Figura 5.9 - Biorreator de leito fluidizado utilizado para a produção fermentativa de xilitol a partir de HH no estudo desenvolvido por Sarrouh (2009). Fonte: Sarrouh (2009).	92
Figura 5.10 - Descrição do sistema considerado na análise exergética do processo de fermentação do xilitol.....	95
Figura 5.11 - Conteúdo exergético dos principais componentes considerados no balanço de exergia do biorreator para as diferentes condições experimentais.	103
Figura 5.12 - Valores de exergia destruída (Ex_{dest}) obtidos para os 11 ensaios.....	106

Figura 5.13 - Representação dos efeitos principais dos fatores vazão de ar, fator de concentração do hidrolisado de hemicelulose e fluxo de fluidização sobre a exergia destruída (Ex_{dest}).	108
Figura 5.14 – Resultados de exergia destruída normalizada ($Ex_{dest,norm}$) obtidos nas diferentes fermentações.	109
Figura 5.15 - Variação da eficiência exergética racional em função das variáveis de otimização. a) vazão de ar (x_1). b) fator de concentração do hidrolisado (x_2). c) fluxo de fluidização (x_3).	116
Figura 5.16 - Variação da exergia destruída normalizada em função das variáveis de otimização. a) vazão de ar (x_1). b) fator de concentração do hidrolisado (x_2). c) fluxo de fluidização (x_3).	116
Figura 5.17 - Variação do índice de sustentabilidade termodinâmica em função das variáveis de otimização. a) vazão de ar (x_1). b) fator de concentração do hidrolisado (x_2). c) fluxo de fluidização (x_3).	117
Figura 5.18 - Distribuição de soluções na Fronteira de Pareto-ótima obtidas para a otimização multiobjetivo proposta, considerando como parâmetros de desempenho o índice de sustentabilidade termodinâmica (IST).e o fator de rendimento em xilitol $Y_{P/S}$.	120
Figura 5.19. Plano das variáveis x_1 (vazão de ar) e x_3 (fluxo de fluidização) resultantes do problema de otimização multiobjetivo para $0 \leq \alpha \leq 1$.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Metodologias de predição de exergia química para vários compostos (continua).	28
Tabela 2.2 - Parâmetros exergéticos aplicados em estudos sobre análise de desempenho de processos biotecnológicos.	31
Tabela 2.3 - Aplicações do conceito de exergia para a análise de processos biotecnológicos e químicos envolvendo o uso de recursos naturais (resíduos lignocelulósicos, origem vegetal e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos).	35
Tabela 2.4 - Resultados obtidos do estudo realizado por Aghbashlo et al. (2018b) sobre o impacto do aumento na intensidade das variáveis experimentais sobre os parâmetros de desempenho baseado no rendimento e exergia.	38
Tabela 2.5 - Estudos sobre a análise exergética aplicada para o diagnóstico e otimização de variáveis operacionais para diferentes processos tecnológicos.	39
Tabela 2.6 - Análises baseadas em exergia aplicadas para o diagnóstico e otimização de variáveis operacionais para diferentes processos tecnológicos.	40
Tabela 3.7 - Compostos orgânicos puros avaliados e seus respectivos teores (% em massa) de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) (continua). ...	48
Tabela 3.8 - Valores de energia de Gibbs padrão de formação e exergia química e resultados do erro relativo (ER, em %) entre os valores preditos e referenciados por Morris e Szargut (1986) e Speight (2005) (continua).	54
Tabela 4.9 - Exergia química padrão ($ex_{qui,i}^o$) e entropia padrão (s_i^o) dos constituintes presentes no ambiente de referência (Speight, 2005; Morris and Szargut, 1986).	62
Tabela 4.10 - Entropia padrão (s_{CO}^o), entalpia padrão de combustão (Δh_r^o) e exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos sólidos a 298,15 K (conjunto de dados 1 – dados de ajuste dos modelos) (continua).	65
Tabela 4.11 - Entropia padrão (s_{CO}^o), entalpia padrão de combustão (Δh_r^o) e exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos líquidos a 298,15 K (conjunto de dados 1 – dados de ajuste dos modelos) (continua).	67
Tabela 4.12 - Exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos sólidos considerados na etapa de validação da correlação de exergia química (conjunto de dados 2).	69
Tabela 4.13 - Exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos líquidos considerados na etapa de validação da correlação de exergia química (conjunto de dados 2).	70

Tabela 4.14 - Correlações de entalpia de combustão padrão (Δh_r^o) para compostos orgânicos puros sólidos e líquidos e seus respectivos parâmetros de desempenho estatístico.	73
Tabela 4.15 - Modelos empíricos de entropia padrão para compostos sólidos ($s_{CO,S}^o$), líquidos ($s_{CO,L}^o$) e sólidos e líquidos ($s_{CO,SL}^o$) e seus respectivos parâmetros estatísticos de desempenho.	74
Tabela 4.16 - Modelos híbridos de exergia química específica para compostos sólidos ($ex_{qui,S}^o$), líquidos ($ex_{qui,L}^o$) e sólidos e líquidos ($ex_{qui,SL}^o$) resultantes das correlações empíricas de entalpia de combustão padrão dada pela Equação 4.32 e Equações 4.34 – 4.39 de entropia padrão.	76
Tabela 4.17 - Parâmetros estatísticos de desempenho dos modelos híbridos propostos para a exergia química específica obtidos considerando-se os conjuntos de dados 1 e 2.	77
Tabela 4.18 - Valores de exergia química específica preditos usando a correlação Ex_{SL1} e modelos comumente empregados na literatura para macromoléculas (compostos diferentes dos considerados nas etapas de ajuste e validação).	81
Tabela 4.19 - Valores de PCI e fator β utilizados para a estimativa da exergia química das macromoléculas com base em modelos comumente empregados na literatura.	82
Tabela 5.20 - Variáveis operacionais avaliadas e seus níveis.	90
Tabela 5.21 – Delineamento experimental utilizado para avaliar a influência das variáveis: vazão de ar (x_1); fator de concentração de hidrolisado (x_2) e fluxo de fluidização (x_3).	91
Tabela 5.22 - Composição do meio de fermentação. Fonte: Sarrouh (2009).	93
Tabela 5.23 - Caracterização inicial do meio de fermentação (tempo 0h) em relação à concentração de açúcares, ácido acético, compostos fenólicos, células imobilizadas e da concentração celular. Fonte: Sarrouh (2009).	93
Tabela 5.24 - Caracterização final do meio fermentado em relação à concentração de açúcares, ácido acético, células totais e de xilitol produzido. Fonte Sarrouh (2009).	93
Tabela 5.25 - Valores do fator de rendimento em xilitol para as diferentes fermentações.	94
Tabela 5.26 - Descrição dos componentes químicos presentes no meio fermentativo e seus respectivos valores de exergia química padrão.	96
Tabela 5.27 - Balanço de exergia no biorreator para as diferentes condições experimentais.	102
Tabela 5.28 - Valores dos parâmetros de desempenho exergético obtidos nos diferentes ensaios fermentativos.	104
Tabela 5.29 - Análise de variância das variáveis independentes em função da exergia destruída (Ex_{dest}).	107

Tabela 5.30 - Matriz de correlação, evidenciando a correlação linear entre os termos independentes considerados na construção dos modelos de regressão e os parâmetros de desempenho (variáveis resposta).....	111
Tabela 5.31 - Modelos de regressão para a eficiência exergética racional, exergia destruída normalizada e índice de sustentabilidade termodinâmica (continua).....	112
Tabela 5.32 - Resultados da otimização mono-objetivo.....	115
Tabela 5.33 - Soluções do conjunto Pareto-ótimo obtidas para a otimização multiobjetivo proposta, considerando diferentes valores de coeficientes de ponderação (α).....	119

LISTA DE SIGLAS

CG - Contribuição de grupo

Etanol 2G - Etanol de segunda geração

FF - 2-furfuraldeído

HAc - Ácido acético

HH - Hidrolisado de hemicelulose

5-HMF - 5-hidroximetilfurfural

HYBC - High-Yield Biochemical Process

I - Irreversibilidades

IST - Índice de sustentabilidade termodinâmica

LHW - Liquid hot water

MMQ - Método dos Mínimos Quadrados

PCI - Poder calorífico inferior

PCS - Poder calorífico superior

RSM - Superfície de resposta

POM - Problema de otimização multiobjetivo

LISTA DE SÍMBOLOS

1. Variáveis

ex	Exergia específica	[kJ.kg ⁻¹]
Ex	Exergia	[kJ]
f_i	Função objetivo do problema de otimização	[-]
g	Energia de Gibbs	[kJ.mol ⁻¹]
h	Entalpia específica	[kJ.kg ⁻¹]
N	Número total de observações	[-]
P	Pressão	[atm]
s	Entropia específica	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
S	Entropia	[kJ.K ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
$U(x)$	Função mono-objetivo do problema de otimização	[-]
$Y_{P/S}$	Fator de rendimento	[-]
x	Fração molar	[-]

2. Letras Gregas

α	Coefficiente de ponderação
η	Eficiência exergética
λ	Renovabilidade

3. Subscritos

0	Estado morto parcial
00	Estado morto absoluto
CO	Composto orgânico
DE	Desativação dos resíduos
dest	Destruída
e	Entrada

<i>el</i>	Componente químico do ambiente de referência
<i>exp</i>	Experimental
<i>f</i>	Final
<i>ger</i>	Geração
<i>h</i>	Tempo de reação
<i>i</i>	Espécie ou início
<i>lit</i>	Literatura
<i>MF</i>	Meio fermentativo
<i>norm</i>	Normalizada
<i>NR</i>	Não renováveis
<i>pred</i>	Predito
<i>prod, úteis</i>	Produtos de interesse econômico
<i>Q</i>	Calor
<i>quí</i>	Química
<i>rac</i>	Racional
<i>r</i>	Reação
<i>s</i>	Saída
<i>W</i>	Trabalho
<i>resíd</i>	Residual

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO GERAL	17
1.1. PRELIMINARES.....	17
1.2. OBJETIVO GERAL.....	19
1.2.1. Objetivos específicos	19
1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	20
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. EXERGIA	22
2.1.1. Modelo exerético	23
2.1.2. Exergia química padrão	25
2.2. ANÁLISE DE DESEMPENHO BASEADA EM EXERGIA	31
2.2.1. Indicadores exeréticos	31
2.2.2. Análise exerética em processos biotecnológicos	34
2.2.3. Diagnóstico e otimização de condições experimentais baseada em exergia	36
3 - PREDIÇÃO DE EXERGIA QUÍMICA DE BIOCOMPOSTOS DE INTERESSE BIOTECNOLÓGICO UTILIZANDO DIFERENTES METODOLOGIAS	45
3.1. INTRODUÇÃO	46
3.2. METODOLOGIA	48
3.2.1. Compostos e métodos de estimação de propriedades	48
3.2.2. Análise de desempenho dos métodos	51
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.4. CONCLUSÕES	57
4 - PREDIÇÃO DE EXERGIA QUÍMICA ESPECÍFICA PARA MOLÉCULAS BIOLÓGICAS USANDO MODELOS HÍBRIDOS	59
4.1. INTRODUÇÃO	60
4.2. METODOLOGIA	61
4.2.1. Modelagem termodinâmica	61
4.2.2. Modelos empíricos lineares para estimativa de entalpia de combustão e entropia padrão de compostos orgânicos puros	70
4.2.3. Modelo híbrido de exergia química específica para compostos orgânicos puros	72
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.3.1. Entalpia de combustão e entropia padrão de compostos orgânicos puros	72
4.3.2. Exergia química específica de compostos orgânicos puros	75
4.3.3. Aplicação do modelo híbrido unificado para estimar a exergia química específica de macromoléculas	79
4.4. CONCLUSÕES	82

5 - AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE XILITOL	83
5.1. INTRODUÇÃO	84
5.2. ESTUDO DE CASO.....	85
5.2.1. Produção de xilitol por via biotecnológica	85
5.2.2. Descrição do processo em estudo	89
5.3. METODOLOGIA	94
5.3.1. Modelagem termodinâmica	94
5.3.1.1. Suposições e balanço de exergia	94
5.3.1.2. Determinação dos parâmetros de desempenho exergético.....	97
5.3.2. Otimização das condições operacionais	99
5.3.2.1. Modelos de regressão e análise estatística	99
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.4.1. Balanço exergético do biorreator	101
5.4.2. Indicadores de desempenho exergético	104
5.4.3. Modelos de regressão e análise estatística	110
5.4.4. Otimização das condições operacionais	114
5.4.5. Otimização Multiobjetivo	118
5.5. CONCLUSÕES	121
6 – CONCLUSÕES GERAIS	123
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
8 - ANEXO	137

1 - INTRODUÇÃO GERAL

1.1. PRELIMINARES

A humanidade enfrenta uma série de grandes desafios ambientais, econômicos e sociais que devem ser solucionados de forma adequada para que as gerações futuras possam desfrutar de um futuro seguro, saudável e próspero (LOKKO et al., 2018). Como consequência, um novo paradigma produtivo, dito sustentável, vem ganhando cada vez mais atenção (BAJPAI, 2020). A sustentabilidade atende aos requisitos do presente sem comprometer o bem-estar das futuras gerações (BAJPAI, 2020).

Nesse contexto, a utilização de novas práticas industriais sustentáveis, tais como a biotecnologia industrial, são cruciais para o futuro da humanidade, garantindo, simultaneamente, o crescimento econômico e a preservação ambiental (LOKKO et al., 2018; STRAATHOF et al., 2019). Dentro da biotecnologia, a bioconversão de diferentes matérias-primas em combustíveis e produtos químicos tem sido intensamente investigada (LOKKO et al., 2018; NIQUINI et al., 2019). O tipo de matéria-prima é um elemento chave para a sustentabilidade dos processos de produção de produtos biotecnológicos. Segundo Lokko et al. (2018), a matéria-prima deve ser renovável, barata e estar prontamente disponível, de modo que não concorra com a produção de alimentos e rações. No entanto, o desenvolvimento sustentável exige não apenas que os recursos renováveis sejam utilizados, mas que os recursos sejam utilizados de forma eficiente.

Em escala laboratorial, o desempenho dos processos de bioconversão frente a diferentes condições operacionais é, essencialmente, investigado por meio da análise de parâmetros relacionados à conversão do produto de interesse (por exemplo, rendimento e produtividade volumétrica). No entanto, estudos recentes mostram que o diagnóstico e otimização do processo utilizando unicamente indicadores de bioconversão poderia não ser uma métrica de desempenho confiável para tomar decisões sobre as condições de operação de reatores (DADAK et al., 2016a; AGHBASHLO et al., 2018b, 2018d, 2019b). Isto pois, as variáveis ótimas determinadas não necessariamente resultariam em condições favoráveis considerando aspectos termodinâmicos, econômicos e ambientais simultaneamente (AGHBASHLO et al., 2018b, 2018d, 2019b). Além disso, o uso de indicadores baseados em bioconversão pode apresentar limitações para a avaliação simultânea do uso de energia e materiais, assim como do desempenho da conversão no biorreator. Os recursos de energia e materiais são, normalmente,

medidos em unidades diferentes, dificultando a comparação entre processos com diferentes configurações. Nesse contexto, métricas de diagnóstico e otimização de variáveis operacionais mais robustas e abrangentes são pertinentes na investigação de processos biotecnológicos alternativos.

Durante as últimas décadas, constata-se um grande interesse científico por análises envolvendo indicadores termodinâmicos para a investigação de bioprocessos de conversão de combustíveis e energia, majoritariamente para a produção de etanol de segunda geração (etanol 2G) (DEWULF; VAN LANGENHOVE; VAN DE VELDE, 2005; OJEDA; SÁNCHEZ; KAFAROV, 2011; SOHEL; JACK, 2011, 2012; NOGUEIRA et al., 2014; AGHBASHLO et al., 2018a; SILVA et al., 2018). Tradicionalmente, a análise energética, baseada na Primeira Lei da Termodinâmica, é a abordagem utilizada para estimar o desempenho de vários processos de conversão energética (DADAK et al., 2016a). No entanto, a literatura recente aponta o uso de análises baseadas na Segunda Lei da Termodinâmica como mais apropriadas quando comparada às leis de conservação de energia (Primeira Lei) (DADAK et al., 2016a; SILVA et al., 2018).

Neste cenário, a análise exérgica, a qual provém da combinação da Primeira e da Segunda Leis da termodinâmica, merece destaque. Tal abordagem fornece uma medida mais aproximada de como o desempenho real se compara ao ideal e identifica, mais claramente do que a análise de energia, as causas e localização das perdas termodinâmicas (irreversibilidades) e o impacto ao ambiente (KANOGLU; DINCER; CENGEL, 2009; SILVA et al., 2018).

Conforme apontado por Dincer e Rosen (2005), há uma associação inversa entre as irreversibilidades termodinâmicas e o índice de sustentabilidade. Consequentemente, existe um grande interesse em usar abordagens baseadas em exergia para investigar as preocupações relacionadas ao consumo extensivo de recursos naturais e questões ambientais associadas ao processo (AGHBASHLO et al., 2018c).

No campo da biotecnologia, a técnica de análise de exergia tem sido considerada uma eficiente abordagem para avaliar o desempenho de diferentes processos, que incluem a produção de ácidos graxos, biogás, lipídios de microalgas, biohidrogênio, bio-óleo, antígenos, biodiesel e etanol (SILVA et al., 2020). Recentemente, a análise exérgica foi empregada por um grupo restrito de pesquisadores para diferentes processos biotecnológicos, a fim de selecionar condições experimentais mais produtivas e sustentáveis (DADAK et al., 2016a, 2016b; BARATI et al., 2017; AGHBASHLO et al., 2018d, 2019a). De modo geral, a seleção das condições favoráveis estabelecida pela abordagem proposta nestes trabalhos é alcançada

minimizando as irreversibilidades termodinâmicas e maximizando a eficiência exergética. No entanto, verifica-se que estes estudos se concentram em processos de bioconversão de materiais lignocelulósicos em combustíveis e energia. Além disso, é importante destacar que, a análise exergética como ferramenta para o estudo e otimização de variáveis de processo é ainda pouco expressiva em relação às demais aplicações na área da biotecnologia.

Uma das etapas iniciais de uma análise exergética é, normalmente, a determinação dos valores de exergia química dos compostos presentes no processo. Além da água, o meio de reação de um sistema biotecnológico é, geralmente, constituído por compostos orgânicos puros (por exemplo, ácidos orgânicos, aminoácidos, bases nitrogenadas, carboidratos simples e vitaminas), bem como macromoléculas (por exemplo, proteínas biomassa celular e lipídios microbianos). A indisponibilidade de dados termodinâmicos para o cálculo de exergia química dos biocompostos é um dos principais impasses para a análise (SHARIFIAN et al., 2019). Na falta de dados, esta propriedade pode ser estimada empregando-se modelos de predição. No entanto, verifica-se carência na literatura de metodologias específicas para o cálculo da propriedade para compostos de relevância biotecnológica (SILVA et al., 2019, 2020, 2021).

1.2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo consiste em propor uma metodologia baseada em exergia para tomada de decisão de condições operacionais de biorreatores empregados para processos fermentativos.

1.2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos consistem em:

- identificar metodologias empregadas na literatura para o cálculo de exergia química padrão de biocompostos;
- validar modelos propostos na literatura para a estimativa de exergia química padrão de compostos de relevância biotecnológica;

- propor um novo modelo para a estimativa de exergia química específica para compostos orgânicos puros e macromoléculas;
- propor uma metodologia de análise exérgica com base em dados experimentais, tomando como estudo de caso a produção de xilitol em biorreator de leito fluidizado;
- resolver o balanço exérgico para o processo de produção de xilitol e calcular os parâmetros de desempenho do biorreator;
- desenvolver modelos empíricos que relacionam os parâmetros de desempenho com as variáveis de processo estudadas;
- otimizar as condições operacionais do biorreator com base nos parâmetros exérgicos e de rendimento na conversão em xilitol empregando uma rotina de otimização multiobjetivo.

1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese de doutorado foi organizada em 7 capítulos e 1 anexo, conforme descrito a seguir:

No **Capítulo 2** são descritos os fundamentos básicos do conceito de exergia e as principais abordagens usualmente empregadas para a estimativa de exergia química padrão de biocompostos. Na segunda parte deste capítulo é apresentado um levantamento bibliográfico sobre a análise de desempenho baseada em exergia e como esta abordagem vem sendo aplicada para o diagnóstico e otimização de condições experimentais.

Os **Capítulos 3 e 4** têm como foco de pesquisa a predição de exergia química padrão de biocompostos relevantes em sistemas biotecnológicos. O estudo e validação de modelos propostos na literatura para o cálculo da propriedade são o foco do **Capítulo 3**. A contextualização, metodologia, resultados e conclusões pertinentes ao tema são apresentadas neste capítulo. O **Capítulo 4** refere-se à construção e validação de modelos híbridos para predição de exergia química de biocompostos. Uma breve contextualização da relevância dos modelos propostos, discussão dos resultados e conclusões são também apresentados neste capítulo.

Já o **Capítulo 5** se dedica ao tema central desta tese. Neste capítulo, a proposta de análise exérgica do processo de produção de xilitol como estratégia para a tomada de decisão de

condições operacionais do biorreator mais produtivas e sustentáveis é apresentada, bem como a discussão e conclusões dos resultados obtidos.

O **Capítulo 6** contém as principais conclusões obtidas nesta tese de doutorado, incluindo sugestões para futuros trabalhos envolvendo o tema em questão.

O **Capítulo 7** contém a lista de referências bibliográficas utilizadas para desenvolver o trabalho.

O **Anexo** constitui um material complementar à realização desta tese de doutorado.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EXERGIA

Os processos energéticos são usualmente descritos empregando-se duas relações fundamentais. A Primeira Lei da Termodinâmica, baseada no princípio da conservação da energia, diz sobre a quantidade de energia que transita no sistema por meio de fluxo de massa, transferência de calor e trabalho (WARK, 1995). No entanto, esta abordagem não traz informações sobre a perda de energia útil ocorrida no processo devido às irreversibilidades.

Por outro lado, a Segunda Lei da Termodinâmica leva em consideração a parcela de entropia, incluindo as irreversibilidades envolvidas nos processos. Desta forma, a energia também apresenta qualidade (relacionada ao trabalho disponível/útil), e os processos reais ocorrem na direção do aumento da entropia e da diminuição da qualidade da energia (DINCER; CENGEL, 2001). Tendo em vista que processos reais são sujeitos à perda da qualidade da energia, torna-se relevante a incorporação da propriedade entropia, a fim de se obter uma medida mais aproximada de como o desempenho real se compara ao ideal.

A combinação algébrica de tais leis fundamentais resulta na exergia, uma propriedade que representa quantitativamente a energia chamada útil, ou a capacidade de realizar trabalho (WARK, 1995). Define-se como exergia, o trabalho máximo que pode ser obtido por meio de processos reversíveis quando um sistema interage somente com componentes do meio ambiente, passando de um determinado estado termodinâmico para um estado de equilíbrio térmico, mecânico e químico com o ambiente (KOTAS, 1995; WARK, 1995). Portanto, a exergia é sempre avaliada em relação a um ambiente de referência, em que são especificados sua temperatura, pressão e composição. Assim, um sistema em completo equilíbrio com o seu ambiente possui exergia nula (DINCER; ROSEN, 2005).

O modelo definido por Szargut et al. (2005) é comumente utilizado como ambiente de referência para exergia. Segundo Szargut et al. (2005), o ambiente de referência pode ser assimilado a um planeta termodinamicamente morto, em que todos os materiais reagiram, se dispersaram e se misturaram. Normalmente, assume-se como espécies de referência as substâncias mais comuns na atmosfera, nos mares, e na crosta terrestre (PTASINSKI, 2016).

O ambiente de referência exergético definido por Szargut et al. (2005) é caracterizado pela temperatura ambiente uniforme T_0 (25 °C), pressão P_0 (1 bar) e por um sistema de espécies

químicas nas concentrações descritas pelo ambiente de referência, que são selecionadas para cada elemento químico (SZARGUT et al., 2005).

A aplicação dos conceitos de exergia na análise de processos permite que as irreversibilidades termodinâmicas sejam quantificadas como “destruição de exergia”, que é um potencial de trabalho desperdiçado (VELÁSQUEZ et al., 2013). Dentre as utilidades do conceito de exergia na avaliação de desempenho exergético de processos estão: a análise permite quantificar as perdas de exergia em cada etapa do processo, identificar as causas das irreversibilidades do sistema, comparar diferentes configurações de processo, selecionar condições ótimas de processo, avaliar o conteúdo exergético dos fluxos residuais e reduzir impactos ambientais associados ao processo (SILVA et al., 2018).

2.1.1. Modelo exergético

Ao contrário da energia, a exergia não está sujeita a uma lei de conservação (exceto por processos ideais ou reversíveis). Parte da exergia é destruída devido às irreversibilidades em qualquer processo real. Considerando um sistema que opera em estado estacionário, o balanço de exergia simplificado pode ser escrito como (Equação 2.1):

$$Ex_e = Ex_s + Ex_{dest} \quad (2.1)$$

em que Ex_e e Ex_s referem-se ao conteúdo exergético no interior do volume de controle nos estados inicial e final do processo e Ex_{dest} representa a exergia destruída, a qual é proporcional à entropia gerada (S_{ger}) devido às irreversibilidades (I) associadas ao processo, conforme descrito na Equação 2.2 (WARK, 1995).

$$Ex_{des} = T_0 S_{ger} = I \quad (2.2)$$

Dentre as contribuições exergéticas normalmente consideradas na análise de exergia de um volume de controle estão: a exergia associada à vazão mássica, exergia associada à transferência de calor e exergia do trabalho (KOTAS, 1995; DINCER; ROSEN, 2005).

A exergia total associada à vazão mássica de uma substância pode ser dividida em quatro componentes: exergia física, exergia química, exergia cinética e exergia potencial (DINCER;

ROSEN, 2005). Na prática, os efeitos das exergias cinética e potencial, normalmente, são desconsiderados devido à magnitude insignificante quando comparada aos demais componentes (DINCER; ROSEN, 2005). É importante neste ponto enunciar o conceito de equilíbrio antes de definir os componentes de exergia.

O modelo de exergia considera dois tipos de equilíbrio termodinâmico entre o sistema e ambiente: o equilíbrio restrito, também conhecido como estado ambiental, e o equilíbrio irrestrito (estado morto) (KOTAS, 1995). O equilíbrio restrito é definido como um estado em que o sistema está em equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente. Nestas condições, a pressão e temperatura do sistema correspondem aos valores padrões do ambiente, P_0 e T_0 , respectivamente. Normalmente, considera-se P_0 igual a 1 bar e T_0 igual a 298,15K (PTASINSKI, 2016). A definição de equilíbrio restrito parte do pressuposto que existe uma barreira física fictícia (membrana) que separa o sistema do ambiente a fim de evitar a mistura e interação química entre ambos (KOTAS, 1995). Assim, a composição do ambiente não é incorporada ao balanço e o estado do ambiente é adequadamente definido por sua pressão e temperatura. Já o estado morto ocorre quando o sistema se encontra em equilíbrio completo com o ambiente de referência, ou seja, térmico, mecânico e químico. Portanto, a composição das substâncias do sistema e do ambiente também deve ser igual nesta condição de equilíbrio irrestrito. Normalmente, assume-se como condições de referência a composição dos gases presentes no ar atmosférico, composição padrão da água do mar e composição da litosfera (PTASINSKI, 2016).

A Equação 2.3 expressa a exergia específica de um fluxo de matéria, considerando os efeitos das exergia cinética e potencial nulos.

$$Ex = [(h - h_0) - T_0(s - s_0)] + \left[\sum_j (\mu_{j0} - \mu_{j00}) x_j \right] \quad (2.3)$$

em que h , s , μ_{j0} e x_j denotam as propriedades iniciais do fluxo de matéria: entalpia específica, entropia específica, potencial químico da espécie j e a fração molar da espécie j , respectivamente. Os termos h_0 , T_0 , s_0 , μ_{j00} referem-se as propriedades nas condições do ambiente de referência, ou seja, no estado morto.

Para um sistema qualquer (ou fluxo), a exergia física, $[(h - h_0) - T_0(s - s_0)]$, corresponde ao trabalho máximo que pode ser extraído do sistema ao levá-lo, reversivelmente, do seu estado inicial (temperatura T e pressão P) para um estado de equilíbrio restrito com o

ambiente, definido por T_0 e P_0 , mantendo sua composição constante e igual a μ_{j0} (PTASINSKI, 2016).

A exergia química da corrente, $[\sum_j(\mu_{j0} - \mu_{j00}) x_j]$, é definida como o trabalho máximo que pode ser obtido quando a substância em consideração, por meio de processos reversíveis, alcança o equilíbrio químico com o ambiente, sob temperatura e pressão constantes e iguais a T_0 e P_0 . Portanto, o sistema evolui de um determinado estado de equilíbrio restrito até que o estado morto seja alcançado (KOTAS, 1995; DINCER; ROSEN, 2005).

A exergia associada à transferência de trabalho corresponde a mesma magnitude e direção da transferência de trabalho, portanto (Equação 2.4):

$$Ex_w = W \quad (2.4)$$

A quantidade de transferência de exergia térmica associada à transferência de calor Q_r entre o sistema e uma vizinhança r a temperatura constante T_0 é (Equação 2.5):

$$Ex_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) Q_r \quad (2.5)$$

2.1.2. Exergia química padrão

A exergia química é uma medida da “distância” do estado termodinâmico em que se encontra a substância considerada em relação ao estado do ambiente de referência. Uma vez que o estado do ambiente é especificado e não se altera, por definição, o valor calculado para uma substância é o valor padrão. Os valores da propriedade para as substâncias presentes no ambiente de referência estão prontamente disponíveis na literatura. Normalmente, assume-se como espécies de referência os componentes gasosos da atmosfera, as substâncias iônicas e não iônicas dos oceanos e as substâncias sólidas da crosta terrestre (PTASINSKI, 2016). No presente trabalho, o ambiente de referência adotado para a determinação da exergia química padrão dos compostos foi o ar atmosférico. Portanto, a discussão apresentada a seguir refere-se ao cálculo da propriedade considerando como referência a composição do ar atmosférico.

A exergia química padrão de uma substância que não está presente no ambiente tem duas contribuições. A primeira descreve a reação química fictícia, na qual a substância considerada reage completamente com os componentes do ambiente (denominadas de co-

reagentes), formando apenas substâncias presentes no meio ambiente. A segunda é resultado de um processo de transferência de massa para atingir a concentração verificada no “estado morto” (RIVERO; GARFIAS, 2006). Assim, a exergia química padrão de qualquer substância que não está presente no ambiente pode ser calculada considerando-se uma reação fictícia dessa substância com as substâncias de referência presentes no ambiente, para as quais a exergia química é conhecida. Matematicamente, o valor da propriedade é definido pela Equação 2.6:

$$ex_{qui}^o = -\Delta g_r^o + \left[\sum v_i ex_{qui,i}^o \right]_{produtos} - \left[\sum v_i ex_{qui,i}^o \right]_{co-reagentes} \quad (2.6)$$

Na Equação 2.6, Δg_r^o refere-se à variação da energia de Gibbs padrão de reação (com os reagentes e produtos nas condições $P = P_0$ e $T = T_0$), v_i o coeficiente estequiométrico do componente i na reação de referência e $ex_{qui,i}^o$ a exergia química do componente i no ambiente de referência padrão.

A metodologia proposta por Morris e Szargut (1986) é comumente empregada para determinar os valores padrão de exergia química para substâncias que não fazem parte do ambiente de referência. Essa metodologia considera uma reação de formação da substância avaliada. Assim, a exergia química padrão pode ser determinada conhecendo o valor da energia de Gibbs padrão de formação (Δg_f^o) e a exergia química padrão dos elementos constituintes ($ex_{qui,el}^o$), para os quais o valor da propriedade é tabelado (Equação 2.7).

$$ex_{qui}^o = \Delta g_f^o + \sum_{el} v_{el} ex_{qui,el}^o \quad (2.7)$$

Do ponto de vista termodinâmico, a mistura é um processo real irreversível que é acompanhado pela produção de entropia e perda de exergia (PTASINSKI, 2016). Portanto, para sistemas contendo mais de uma substância, o efeito de mistura é considerado na exergia química padrão. A exergia química de uma mistura pode ser expressa conforme mostra a Equação 2.8.

$$ex_{qui,mist}^o = \sum_i x_i ex_{qui,i}^o + RT_0 \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.8)$$

em que x_i representa a fração molar da substância pura i , R a constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T_0 a temperatura do ambiente de referência.

A indisponibilidade de dados para cálculo de exergia química de compostos puros de relevância biotecnológica utilizando a abordagem clássica proposta por Morris e Szargut (1986) (Equação 2.7) é um dos principais impasses para a análise exérgica de processos (SILVA et al., 2019, 2020, 2021). Além disso, para compostos de alto peso molecular e composição química diversa, como proteínas e biomassa celular, um cálculo preciso de exergia química não é elementar, uma vez que a determinação da composição química exata e arranjo molecular pode ser uma tarefa árdua e exigir equipamentos específicos e perícia.

Vários modelos de estimação de exergia química são relatados na literatura para uma classe diversa de compostos orgânicos, principalmente para combustíveis estruturalmente complexos relacionados à indústria petroquímica e de energia (SZARGUT; STYRYLSKA, 1964; MORAN, 1982; SHIEH; FAN, 1982; SZARGUT, 2005; SONG et al., 2012; SHARIFIAN et al., 2019). No entanto, verifica-se carência na literatura de modelos específicos para moléculas biotecnológicas, levando à aplicação de metodologias alternativas para o cálculo.

Os modelos de predição de exergia química comumente utilizados para biomoléculas são baseados em diferentes abordagens. Na Tabela 2.1 também é apresentada uma breve descrição dos modelos, com enfoque em suas principais limitações para aplicação em biocompostos.

Tabela 2.1 - Metodologias de predição de exergia química para vários compostos (continua).

Metodologias para predição de exergia química de diferentes compostos			Biomoléculas avaliadas
Abordagem	Método	Descrição	
Correlações entre exergia química e poder calorífico inferior (<i>PCI</i>)	Baseado em Szargut e Styrylska (1964)	Originalmente desenvolvida para combustíveis (gás natural, petróleo, carvão, coque, turfa e biomassa renovável). A estimativa é feita com base nos valores do fator β (razão entre <i>PCI</i> e exergia química) e <i>PCI</i> dos compostos. O fator β é uma função dependente da fração mássica e estado físico do combustível. Algumas correlações para o fator β não levam em consideração o efeito de nitrogênio e enxofre.	Ácido acônico, furfural, glicerol e xilose ^a Polissacarídeos ^{b,c,d,e} Lignina ^{b,c,e} Proteína ^{b,c,d,e} Lipídios ^{b,c}
	Baseado em Moran (1982)	Correlação originalmente desenvolvida para combustíveis líquidos do tipo C_xH_y .	Biodisel ^f Lipídios ^{d,f} Ácido graxo ^{d,f,g}
Correlações derivadas das relações de energia de Gibbs	Baseado em Shieh e Fan (1982)	Originalmente desenvolvida para materiais estruturalmente complexos. A correlação é expressa como função da fração mássica dos elementos químicos constituintes (C, H e O).	Biomassa ^b Glicina ^d Resíduos ^h Lignina ⁱ Carboidratos ^{ij} Ácidos orgânicos, furfural, xilitol, glicerol e células ^j
	Baseado em Bejan et al. (1996)	A propriedade é calculada com base no poder calorífico superior (PCS), entropia do combustível, entropia dos produtos/reagentes da reação e exergia química padrão dos elementos constituintes. Requer dados que não estão prontamente disponíveis para inúmeros compostos.	Xilose, álcool sinapílico, álcool cumarílico e lignina degradada ^k
	Baseado em Song et al. (2012)	Originalmente desenvolvida para combustíveis sólidos e líquidos (carvão, petróleo e resíduos agroindustriais). A correlação é expressa como função da composição elementar (C, H, O, N e S) e cinzas (A). Sua aplicação é limitada a uma categoria específica de compostos, bem como a uma determinada faixa de conteúdo elementar.	Ácidos graxos ^{l,m,n} Proteínas ^{m,n} Ácidos orgânicos ^{o,p} Glicerol ^o Vitaminas ^p Biomassa microbiana ^o Carboidratos ^{o,p}

Tabela 2.1 - Metodologias de predição de exergia química para vários compostos (conclusão).

Metodologias para predição de exergia química de diferentes compostos			Biomoléculas avaliadas
Abordagem	Método	Descrição	
Métodos de contribuição de grupo (CG)	Baseado em Szargut (2005)	A propriedade é estimada diretamente pelo método CG. Em alguns casos, o processo de decomposição da estrutura química com base em suas contribuições não é simples, dificultando a implementação do método em via computacional.	Proteínas e gorduras ^q
	Badeado em Szargut, Morris e Steward (1988)	A propriedade é estimada utilizando dados de energia de Gibbs de formação preditos por métodos CG.	Antígeno ^r Proteína ^s

PCS: Poder calorífico superior. ^aPalacios-Bereche et al. (2013); ^bLiu et al. (2017); ^cBösch et al. (2012); ^dXiao et al. (2019); ^eLythcke-jørgensen et al. (2014); ^fSorgüven and Özilgen (2010); ^gÖzilgen and Sorgüven (2011); ^hRovas and Zabaniotou (2015); ⁱOjeda et al. (2011); ^jSohel and Jack (2011); ^kPeters et al. (2014); ^lRen et al. (2020); ^mSoufiyan et al. (2017); ⁿSingh et al. (2019); ^oAghbashlo et al. (2016); ^pDadak et al. (2016); ^qSorgüven and Özilgen (2012); ^rDeğerli et al. (2015b); ^sZisopoulos et al. (2015)..

Dentre as metodologias de predição reportadas na literatura, destaca-se o uso de correlações empíricas originalmente desenvolvidas para combustíveis, tais como gás natural, petróleo, carvão, coque, turfa e biomassa renovável (Tabela 2.1). Essas correlações têm sido utilizadas em análise de processos biotecnológicos para prever a exergia química de compostos orgânicos puros e macromoléculas, levando em consideração o poder calorífico inferior (PCI) e proporções atômicas dos compostos (Tabela 2.1). A principal limitação destes métodos é o fato de algumas correlações não levarem em consideração o efeito de nitrogênio e enxofre (SONG et al., 2012), os quais são comumente presentes em biomoléculas.

Shieh e Fan (1982) propuseram que a exergia química de materiais estruturalmente complexos pode ser estimada a partir das relações derivadas de energia de Gibbs. A entropia padrão estimada para os materiais, conforme proposto por Shieh e Fan (1982), pode ser considerada imprecisa, uma vez que a entropia dos combustíveis foi assumida como igual à soma das entropias de seus elementos constituintes (STEPANOV, 1995; SONG et al., 2012; GHARAGHEIZI; ILANI-KASHKOULI; HEDDEN, 2018). No entanto, Stepanov (1995) e Hepbasli (2008) recomendam o método para uso prático. Exemplos recentes de sua aplicação para biocompostos orgânicos e macromoléculas podem ser encontrados em Xiao et al. (2019), Sohel and Jack (2011), Ojeda et al. (2011), Liu et al. (2017) e Rovas and Zabaniotou (2015) (Tabela 2.1). Peters et al. (2014) também estimaram a exergia química de diferentes biomoléculas com base no poder calorífico superior (PCS) e entropia (Tabela 2.1).

Song et al. (2012) propuseram uma correlação unificada para estimar a exergia química específica de combustíveis sólidos e líquidos tais como carvão, petróleo e resíduos agroindustriais a partir de suas composições elementares. Esta correlação foi aplicada para biocompostos orgânicos puros (por exemplo, carboidratos, glicerol, ácidos graxos, ácido fólico, riboflavina e biotina) e macromoléculas como β -lactoglobulin, imunoglobulin e biomassa microbiana (AGHBASHLO; TABATABAEI; KARIMI, 2016; DADAK et al., 2016a; SOUFIYAN; AGHBASHLO; MOBILI, 2017; SINGH et al., 2019; REN et al., 2020) (Tabela 2.1). No entanto, muitos destes compostos apresentam elementos com composição fora da faixa do conjunto de dados utilizados para o ajuste de parâmetros do modelo (SILVA et al., 2020).

Métodos de contribuição de grupo (CG) têm sido relatados na literatura para estimativa de exergia química de compostos orgânicos, tais como proteínas (SORGÜVEN; ÖZILGEN, 2012), antígenos (DEĞERLI et al., 2015a), sementes de trigo e agroquímicos (DEĞERLI et al., 2015b) (Tabela 2.1). Nos métodos CG, qualquer propriedade da molécula é estimada como uma função das contribuições individuais das subestruturas livres que constituem o composto

(JABER et al., 2018; JHAMB et al., 2018). Portanto, os métodos CG comumente empregados exigem o conhecimento total da estrutura química do composto, incluindo onde cada grupo está posicionado dentro da molécula. Para compostos orgânicos complexos, tais como proteínas e gorduras, a aplicação de métodos CG requer simplificações da estrutura molecular para viabilidade da estimação das propriedades. Por exemplo, Sorgüven e Özilgen (2012) aplicaram o método para calcular a exergia química de gorduras e proteínas presentes em iogurte. Os autores consideraram as proteínas como polímeros de alanina e as gorduras como polímeros de ácido oleico.

2.2. ANÁLISE DE DESEMPENHO BASEADA EM EXERGIA

2.2.1. Indicadores exergeticos

O desempenho dos processos biotecnológicos utilizando os conceitos de exergia é, normalmente, avaliado com base em relações quantitativas entre componentes do balanço exergetico, denominadas parâmetros exergeticos. Na literatura, são utilizados vários parâmetros exergeticos para o diagnóstico, conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Parâmetros exergeticos aplicados em estudos sobre análise de desempenho de processos biotecnológicos.

Parâmetro	Relação matemática	Significado
Eficiência exergetica total ^{a,b}	$\eta_{total} = \frac{Ex_s}{Ex_e}$	Razão entre a exergia da saída e a exergia da entrada.
Eficiência exergetica racional ^{c,d}	$\eta_{rac} = \frac{Ex_{prod,\acute{u}teis}}{Ex_e}$	Razão entre a exergia dos produtos de interesse e a exergia da entrada.
Perdas termodinâmicas ^a	$\sum_e Ex = \sum_s Ex_{prod} + \sum_s Ex_{resid} + I$	Perdas termodinâmicas associadas às irreversibilidades e geração de resíduos.
Exergia destruída normalizada ^c	$Ex_{dest,norm} = \frac{Ex_{dest}}{Ex_{prod,\acute{u}teis}}$	Razão entre a exergia destruída e a exergia dos produtos de interesse econômico.
Renovabilidade ^c	$\lambda = \frac{\sum_i (Ex_{prod/sub})_i}{\sum_j (Ex_{NR})_j + \sum_k (Ex_{DE})_k + \sum_l (Ex_{resid})_l + I}$	Considera o consumo de exergia fóssil e as irreversibilidades do processo.
Índice de sustentabilidade termodinâmica ^f	$IST = \frac{Ex_e}{Ex_{dest}}$	Eficiência do uso dos recursos disponibilizados ao processo.

^aKang e Tan (2016); ^bOjeda et al. (2011); ^cAghbashlo, Tabatabaei e Karimi (2016); ^dAghbashlo et al. (2018d); ^eVelásquez et al. (2013); ^fOfori-Boateng e Lee (2014a).

A eficiência exergética total (η_{total}) é o parâmetro termodinâmico mais aplicado nas análises de eficiência de processos, a qual refere-se à razão entre a exergia da saída (Ex_s) e a exergia da entrada (Ex_e) (Tabela 2.2) (KANG; TAN, 2016). Para análises de sistemas envolvendo reações de conversão química, recomenda-se avaliar o desempenho do processo por meio da eficiência exergética racional (η_{rac}) (ANACLETO et al., 2021). Nesta abordagem, os produtos úteis consistem nos produtos e subprodutos de interesse econômico, enquanto as correntes de saída indesejadas são consideradas como perdas, visto que estas utilizam uma parte da exergia que poderia ter sido direcionada aos produtos desejados (ANACLETO et al., 2021).

O desenvolvimento sustentável exige não apenas que os recursos renováveis sejam utilizados, mas que os recursos sejam utilizados de forma eficiente. Do ponto de vista termodinâmico, o aumento da eficiência exergética e a redução das perdas de exergia (tanto a exergia associada aos resíduos do processo quanto a destruída pelas irreversibilidades) são fatores essenciais quando se busca o desenvolvimento sustentável de processos (KANOGLU; DINCER; CENGEL, 2009).

Os vínculos entre exergia e sustentabilidade são discutidos de forma minuciosa por Dincer e Rosen (2005). Resumidamente, há uma relação entre exergia, sustentabilidade e impacto ambiental, a qual é ilustrada na Figura 2.1. É possível verificar que a sustentabilidade aumenta e o impacto ambiental diminui à medida que a eficiência exergética total de um processo aumenta, visto que (Figura 2.1):

- Quando a eficiência exergética se aproxima de 100%, o impacto ambiental associado à operação do processo tende a zero, já que a exergia é convertida de uma forma para outra sem perda (seja devido às irreversibilidades ou emissões de resíduos). Além disso, a sustentabilidade tende ao infinito, uma vez que o processo se aproxima da reversibilidade.
- Quando a eficiência exergética se aproxima de 0%, a sustentabilidade se aproxima de zero, pois os recursos dotados de exergia são utilizados, mas nenhuma energia útil é gerada. Ademais, o impacto ambiental se aproxima do infinito porque, para fornecer um serviço/produto fixo, uma quantidade cada vez maior de recursos deve ser usada e uma quantidade correspondentemente crescente de resíduos contendo exergia é emitida.

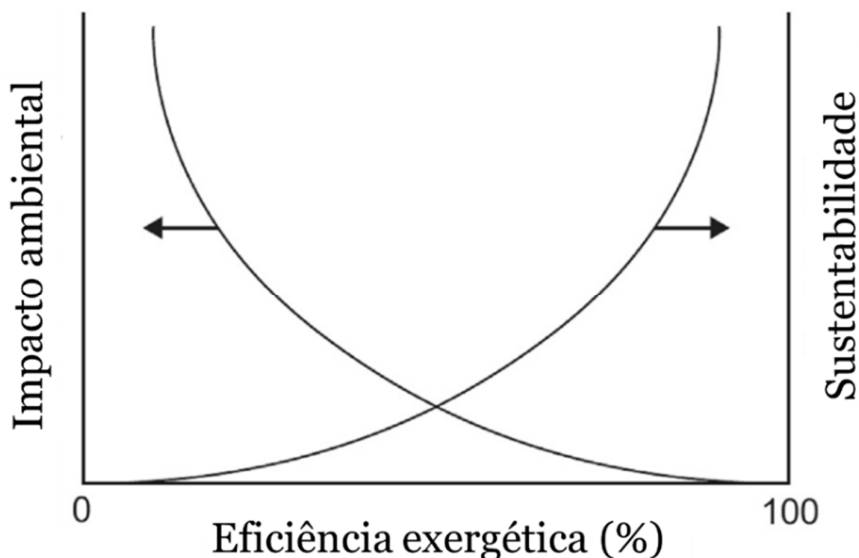


Figura 2.1 - Ilustração qualitativa das relações entre o impacto ambiental e a sustentabilidade de um processo e sua eficiência exergetica total. Fonte: Dincer e Rosen (2005).

É muito controverso julgar a sustentabilidade e a produtividade sem considerar os recursos destruídos durante a sua produção. Conseqüentemente, a taxa de destruição exergetica também pode ser considerada a fim de facilitar a tomada de decisões e orientar o planejamento do processo (AGHBASHLO et al., 2018c).

Kang e Tan (2016) aplicaram a análise exergetica para avaliar as perdas termodinâmicas de cada unidade do processo de produção de bioetanol com base no balanço exergetico (Tabela 2.2). Os termos referentes ao fluxo residual ($\sum_s Ex_{resid}$) e a destruição de exergia (I) devido às irreversibilidades, representam a perda de exergia total do processo (KANG; TAN, 2016).

O desempenho termodinâmico do processo também pode ser avaliado por meio da exergia destruída normalizada ($Ex_{dest,norm}$), que considera a quantidade de exergia destruída (Ex_{des}) e a exergia dos produtos de interesse econômico ($Ex_{prod,úteis}$) (Tabela 2.2).

Velásquez et al. (2013) avaliaram a sustentabilidade das rotas para a produção de etanol por meio do índice de desempenho de renovabilidade (λ) (Tabela 2.2). O índice leva em consideração a relação entre a exergia dos produtos/subprodutos ($Ex_{prod/sub}$) e as exergias não renováveis (fóssil) utilizadas (Ex_{NR}), a exergia de desativação dos resíduos (Ex_{DE} – exergia requerida para o tratamento dos resíduos gerados), a exergia das emissões/resíduos (Ex_{resid}) e a exergia destruída (I – irreversibilidade total do processo), conforme apresentado na Tabela 2.2.

O índice de sustentabilidade termodinâmica (*IST*) foi utilizado para indicar como a eficiência exérgica afeta o desenvolvimento sustentável de biorrefinarias, por meio da relação entre a exergia de entrada (Ex_e) e a exergia destruída (Ex_{des}) (Tabela 2.2) (OFORIBOATENG; LEE, 2014a).

Aghbashlo et al. (2019) aplicaram a análise exergoeconômica e exergoambiental para otimizar processo de conversão de glicerol em produtos químicos de valor agregado. Como conclusão, a análise combinada de exergia e aspectos de economia e impacto ambiental, mostrou ser uma ferramenta atraente para a otimização do processo químico, aumentando sua eficácia e, ao mesmo tempo, mitigando os custos e os impactos ambientais dos produtos evoluídos.

2.2.2. Análise exérgica em processos biotecnológicos

Para o caso de tecnologias sustentáveis, como processos de conversão de recursos naturais em energia ou produtos químicos, os conceitos de exergia desempenham um papel significativo no estudo do uso dos recursos naturais e dos impactos ambientais. A exergia é considerada por alguns autores como um componente chave na obtenção do desenvolvimento sustentável (DINCER; CENGEL, 2001; KANOGLU; DINCER; CENGEL, 2009). Dentre as principais contribuições da técnica, destacam-se: i) a propriedade exergia permite comparar, em uma base comum, os efeitos de componentes do processo que apresentam um significado físico bastante diferente entre si (por exemplo, trabalho, produtos químicos, temperatura e pressão); ii) a análise exérgica é útil para melhorar a eficiência do uso de recursos energéticos, pois quantifica os locais, tipos e magnitudes de desperdícios e perdas, possibilitando apontar melhorias para a otimização do processo produtivo (DINCER; CENGEL, 2001; OFORIBOATENG; LEE, 2014a; AGHBASHLO et al., 2017); iii) a exergia química associada às emissões/resíduos frequentemente apresentam alto potencial de danos ao meio ambiente devido ao desequilíbrio com o mesmo. Portanto, melhorias na eficiência exérgica podem contribuir para a redução de impactos ambientais associado às perdas de exergia nas emissões e resíduos (DINCER; ROSEN, 2005; KANOGLU; DINCER; CENGEL, 2009); iv) a técnica permite quantificar as emissões/rejeitos liberados para o ambiente (DINCER; ROSEN, 2005; KANOGLU; DINCER; CENGEL, 2009).

A Tabela 2.3 sumariza as principais aplicações dos conceitos de exergia na investigação do desempenho de diferentes processos envolvendo o uso - direto ou indireto - de recursos renováveis (resíduos lignocelulósicos, origem vegetal e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos).

Tabela 2.3 - Aplicações do conceito de exergia para a análise de processos biotecnológicos e químicos envolvendo o uso de recursos naturais (resíduos lignocelulósicos, origem vegetal e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos).

Processo	Produto	Linha de pesquisa	Referências
Biotecnológico	Fermentação de álcool (combustível)	Desenvolvimento e aprimoramento de rotas tecnológicas alternativas à produção de etanol 1G.	Ojeda et al. (2011) Stougie et al. (2017) Michailos et al. (2017) Sohel e Jack (2012)
		Análise de viabilidade de sistemas integrados (poligeração: energia, calor, etanol lignocelulósico e gás de síntese).	Kang e Tan (2016) Liu et al. (2017) Lythcke-Jørgensen et al. (2014) Modarresi et al. (2012)
		Desenvolvimento de novos indicadores de desempenho.	Velásquez et al. (2013); Stougie et al. (2017)
		Avaliação de impactos ambientais associado às tecnologias de conversão energética.	Velásquez et al. (2013); Ofori-Boateng e Lee (2014).
		Diagnóstico e otimização de variáveis operacionais de biorreator	Aghbashlo, Tabatabaei e Karimi (2016) Dadak et al. (2016) Aghbashlo et al. (2016a)
	Fermentação de ácido láctico	Análise de viabilidade de sistemas integrados (poligeração: eletricidade e ácido láctico)	(Aghbashlo et al. (2018c))
	Digestão anaeróbica para produção de biofertilizantes	Análise de viabilidade de sistemas integrados (poligeração: eletricidade e biofertilizantes)	Barati et al. (2017)
	Hidrogênio fotobiológico	Diagnóstico e otimização de variáveis operacionais de fotobiorreator	Hosseini et al. (2015) Aghbashlo et al. (2016b) Aghbashlo et al. (2016c) Hosseinpour et al. (2017)
Químico	Acetatos de glicerol ^a	Diagnóstico e otimização de variáveis operacionais de reator	Aghbashlo et al. (2018b, 2018d)
	Solketal ^b	Diagnóstico e otimização de variáveis operacionais de reator	Aghbashlo et al. (2018a, 2019)

^a Acetatos de glicerol (acetinas) apresentam grandes aplicações industriais como criogenia, cosméticos e aditivos para combustíveis. ^b O Solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol) é um composto oxigenado utilizado como aditivo de combustível para melhorar a combustão e as emissões de diesel / biodiesel.

Com base na revisão da literatura, verifica-se que a técnica tem sido, essencialmente, aplicada para processos de produção de etanol (Tabela 2.3). Também, em menor número, foram desenvolvidos estudos relacionados à produção de ácido láctico, biofertilizantes, biohidrogênio, acetato de glicerol, Solketal, ácidos graxos, biogás, lipídios de microalgas, bio-óleo, antígenos, biodiesel (Tabela 2.3). Não é surpreendente o volume mais expressivo de trabalhos relacionados à produção de etanol, uma vez que nas últimas décadas houve um grande esforço técnico-científico a fim de se obter rotas alternativas sustentáveis para a produção deste combustível renovável (DEWULF; VAN LANGENHOVE; VAN DE VELDE, 2005; OJEDA; SÁNCHEZ; KAFAROV, 2011; SOHEL; JACK, 2011, 2012; NOGUEIRA et al., 2014; AGHBASHLO et al., 2018a).

Silva et al. (2018) revisaram as aplicações da técnica exergética em processos de produção de etanol, pontuando os métodos exergéticos empregados e os principais diagnósticos obtidos. Segundo os autores, a técnica vem sendo aplicada como ferramenta de análise no i) desenvolvimento e aprimoramento de rotas tecnológicas alternativas à produção de etanol 1G, ii) estudo da viabilidade de sistemas integrados (poligeração: energia, calor, etanol lignocelulósico e gás de síntese), iii) otimização de variáveis operacionais de biorreatores e, iv) desenvolvimento de novos indicadores de desempenho e, v) avaliação de impactos ambientais associado às tecnologias de conversão energética (SILVA et al., 2018). Além disso, os autores verificaram que a análise exergética, como ferramenta para o diagnóstico e otimização de variáveis operacionais do processo fermentativo conduzido em escala laboratorial, é recente e pouco empregada quando comparada às demais aplicações (SILVA et al., 2018).

Considerando o levantamento bibliográfico realizado no presente estudo, é possível observar que, mesmo extrapolando para demais processos, a análise exergética aplicada para o diagnóstico e otimização de variáveis operacionais de reatores é ainda pouco explorada (Tabela 2.3 – linhas de pesquisa destacadas na tabela). Além disso, verifica-se que a técnica vem sendo aplicada por um grupo restrito de pesquisadores (Tabela 2.3).

2.2.3. Diagnóstico e otimização de condições experimentais baseada em exergia

Recentemente, um grupo de pesquisadores (AGHBASHLO et al., 2016b, 2017, 2018a, 2018c, 2018d; AGHBASHLO; TABATABAEI; KARIMI, 2016; DADAK et al., 2016a) propôs

uma metodologia baseada em exergia, que foi aplicada para diferentes processos a fim de se selecionar condições experimentais mais produtivas e sustentáveis (Tabela 2.3). No entanto, verifica-se que estes estudos se concentram em processos de bioconversão de materiais lignocelulósicos em combustíveis e energia.

De forma geral, a metodologia de diagnóstico de desempenho dos processos desenvolvida nestes estudos é baseada na investigação do efeito das variáveis de processo sobre os parâmetros exerгéticos. A estrutura desenvolvida nestes estudos pode ser ajustada para avaliar o desempenho de vários processos de produção de biocombustíveis, energia e produtos químicos em escala de laboratório. O modelo exerгético empregado por este grupo de pesquisadores permite comparar, em uma base comum, os efeitos de componentes do processo que apresentam um significado físico bastante diferente entre si (por exemplo, trabalho, produtos químicos, temperatura e pressão). Além disso, devido à natureza não conservativa do modelo exerгético, a análise permite incorporar o recurso destruído (irreversibilidades) durante a produção de uma determinada quantidade de um produto (AGHBASHLO et al., 2016b, 2018a, 2018c, 2018d; AGHBASHLO; TABATABAEI; KARIMI, 2016).

Aghbashlo et al. (2018b), em seus estudos sobre a produção de monoacetinas por meio do processo de esterificação do glicerol com ácido acético em reator contínuo, identificaram que nem sempre o efeito das variáveis de processo sobre os parâmetros de conversão do produto de interesse (por exemplo, relação entre produto e reagente) e de exergia produzem os mesmos resultados. Na Tabela 2.4, são compiladas as informações extraídas do trabalho publicado por Aghbashlo et al. (2018b) sobre o impacto do aumento na intensidade das variáveis experimentais sobre os parâmetros de desempenho baseados na conversão de glicerol e nos indicadores exerгéticos. Os autores enfatizam que o rendimento do processo (conversão de glicerol) sozinho pode não ser uma métrica de desempenho perfeita para tomar decisões sobre as condições de operação do reator, pois as condições ótimas determinadas não necessariamente resultariam em condições favoráveis considerando aspectos termodinâmicos, econômicos e ambientais simultaneamente (AGHBASHLO et al., 2018d).

Tabela 2.4 - Resultados obtidos do estudo realizado por Aghbashlo et al. (2018b) sobre o impacto do aumento na intensidade das variáveis experimentais sobre os parâmetros de desempenho baseado no rendimento e exergia.

Variáveis experimentais	Parâmetros de desempenho		
	Parâmetro de conversão*	Parâmetros exergéticos	
	Impacto	Parâmetro	Impacto
Temperatura	+	Exergia dos produtos	+
		Destruição de exergia	-
		Destruição exergética normalizada	-
		Eficiência exergética universal	-
		Eficiência exergética funcional	-
Razão molar (HAc/glicerol)	+	Exergia dos produtos	-
		Destruição de exergia	-
		Destruição exergética normalizada	-
		Eficiência exergética universal	-
		Eficiência exergética funcional	-
Vazão de alimentação	-	Exergia dos produtos	+
		Destruição de exergia	-
		Destruição exergética normalizada	+
		Eficiência exergética universal	+
		Eficiência exergética funcional	-
Pressão	0	Exergia dos produtos	0
		Destruição de exergia	0
		Destruição exergética normalizada	0
		Eficiência exergética universal	0
		Eficiência exergética funcional	-

*Parâmetro de conversão de glicerol: Conversão (%) = mols de glicerol reagido/mols de glicerol alimentado. (+) impacto positivo do aumento na intensidade da variável experimental sobre o parâmetro de desempenho. (-) impacto negativo do aumento na intensidade da variável experimental sobre o parâmetro de desempenho. (0) variável experimental sem efeito significativo sobre o parâmetro de desempenho. HAc: ácido acético. Fonte: próprio autor.

Nas Tabelas 2.5 e 2.6, são sumarizados aspectos relevantes de estudos sobre o uso do conceito de exergia aplicado no diagnóstico e otimização de variáveis de processos relacionados à produção de energia e produtos químicos. Na Tabela 2.5, é apresentada uma descrição geral das pesquisas, e a Tabela 2.6 ressalta os principais resultados obtidos nesses estudos.

Tabela 2.5 - Estudos sobre a análise exergética aplicada para o diagnóstico e otimização de variáveis operacionais para diferentes processos tecnológicos.

Referências	Objetivos	Sistema avaliado/condições operacionais
Aghbashlo, Tabatabaei e Karimi (2016)	Avaliar efeito da morfologia do fungo <i>Mucor indicus</i> , fonte de carbono e aerobicidade no processo de produção de etanol e glicerol.	Biorreator (frascos de Erlenmeyer) operando em batelada a uma temperatura de 32°C. Fonte de carbono: glicose, frutose, sacarose, melão de cana-de-açúcar, melão de beterraba.
Aghbashlo et al. (2018b)	Desenvolver um modelo termodinâmico para uma melhor compreensão do processo de esterificação do glicerol com ácido acético em um reator contínuo para a produção de produtos químicos de valor agregado.	Reator contínuo. Parâmetros de processo avaliados: temperatura de reação (T: 100-140 °C), relação HAc/glicerol (X: 1-3), vazão de alimentação (F: 0,2-0,6 mL/min) e pressão de reação (P: 1-160 bar).
Aghbashlo et al. (2017)	Avaliar o efeito da concentração de fosfato na produção de etanol a partir de glicose.	Biorreator (frascos de Erlenmeyer) operando em batelada a uma temperatura de 32°C. Parâmetro avaliado: concentração de fosfato (0,0-7,5 g/L).
Dadak et al. (2016a)	Avaliar o efeito da pressão do singás na produção fermentativa de etanol e acetato utilizando <i>Clostridium ljungdahlii</i> pelo HYBC.	Biorreator com operação em batelada; tempo de fermentação: 120h. Temperatura de reação: 37°C. Parâmetros operacionais avaliados: Pressões iniciais de gás de síntese (P: 0,8 e 1,8 atm).
Aghbashlo et al. (2016a)	Avaliar o efeito de diferentes parâmetros operacionais durante a produção de etanol e acetato a partir de singás.	Biorreator de operação contínua; temperatura: 37°C; tempo de fermentação: 2500h. Parâmetros de processo avaliados: velocidade de agitação (v), vazão do líquido (F _l) e vazão do singás (F _s)
Aghbashlo et al. (2018d)	Avaliar o efeito de diferentes parâmetros operacionais durante a produção de acetinas através da esterificação contínua de glicerol em ácido acético usando Amberlyst® como catalisador.	Reator tipo tubular de leito fixo contínuo. Parâmetros de processo avaliados: temperatura de reação (T: 66-134°C), razão molar HAc / glicerol (X: 1-9) e pressão de reação (P: 1-199 bar).
Aghbashlo et al. (2019a)	Otimização multi-objetiva de diferentes variáveis do processo de síntese de solketal através de cetalização de glicerol com acetona com base em parâmetros exergoeconômico e exergoambiental.	Reator contínuo. Parâmetros de processo avaliados: temperatura de reação (T: 20-100°C), razão molar acetona / glicerol (X: 1-5), vazão de alimentação (F: 0,1-0,5 mL/min), pressão de reação (P: 1-120 bar) e quantidade de catalisador (C: C: 0,5-2,5 g).
Aghbashlo et al. (2018a)	Otimização multi-objetiva de diferentes variáveis do processo de síntese de solketal através de cetalização de glicerol com acetona com base na eficiência exergética e destruição exergética normalizada	Reator contínuo. Parâmetros de processo avaliados: temperatura de reação (T: 20-100°C), razão molar acetona / glicerol (X: 1-5), vazão de alimentação (F: 0,1-0,5 mL/min), pressão de reação (P: 1-120 bar) e quantidade de catalisador (C: 0,5-2,5 g).

HYBC: High-Yield Biochemical Process; Singás: gás de síntese.

Tabela 2.6 - Análises baseadas em exergia aplicadas para o diagnóstico e otimização de variáveis operacionais para diferentes processos tecnológicos.

Referências	Análise exergética	Resultados
Aghbashlo, Tabatabaei e Karimi (2016)	Exergia dos produtos Eficiência exergética Eficiência exergética racional Índice de produtividade exergética	Em geral, o processo anaeróbico apresentou melhores resultados que o processo aeróbico. Os monossacarídeos apresentaram resultados superiores aos dissacarídeos. As eficiências exergéticas racional e de processo foram encontradas na faixa de 65,21% - 88,54% e 0,00% - 44,31%, respectivamente. As principais fontes de irreversibilidades no processo fermentativo foram: reações químicas e bioquímicas intensivas, o crescimento de biomassa e a dissipação mecânica do trabalho.
Aghbashlo et al. (2018b)	Destruição exergética normalizada Eficiência exergética do processo Eficiência exergética racional	Condições exergéticas mais favoráveis: T = 117 °C; X = 1,1; F = 0,6 mL/min; P = 1 bar. Nessas condições, a destruição exergética normalizada, a eficiência exergética do processo e a eficiência exergética funcional foram de 3,1%, 37,5% e 20,8%, respectivamente.
Aghbashlo et al. (2017)	Eficiência exergética racional Eficiência exergética do processo Exergia destruída normalizada Índice de produtividade exergética Índice de produtividade exergética racional	Condição ideal de fermentação com concentração de fosfato igual a 3,5 g/L. Nessa condição, o processo de eficiência exergética e a destruição exergética normalizada como parâmetros decisórios foram encontrados em 53,42% e 0,48 kJ / kJ, respectivamente.
Dadak et al. (2016a)	Eficiência exergética universal Eco-exergia Exergia destruída normalizada.	A exergia de destruição global normalizada mais baixa (49.96 kJ/kJ Ac + EtOH) foi obtida na pressão de gás de síntese igual a 1,8 atm.
Aghbashlo et al. (2016a)	Exergia convencional Eco-exergia Índice de produtividade exergética	Exergia convencional: 8.14-89,51% , Eco-exergia: 8,86-89,52%. Condições exergéticas mais favoráveis: v = 450 rpm; F ₁ = 0,55 mL/min; F _s = 8 mL/min. Desempenho exergético: índice de produtividade exergética (convencional: 6,82 e eco-exergia: 6,90)
Aghbashlo et al. (2018d)	Eficiência exergética funcional/racional Índice de produtividade exergética	Condições de rendimento máximo (quantidade de produto): T = 100°C; X = 1; P = 100 bar. Condições de rendimento mínimo: T = 100°C; X = 9; P = 100 bar. Condição ótima de desempenho exergético (maximização simultânea de ambos parâmetros exergéticos): T = 80°C; X = 3; P = 41 bar. Desempenho exergético máximo para as condições otimizadas: eficiência exergética funcional (25,38%), índice de produtividade exergética do processo (0,42).
Aghbashlo et al. (2019a)	Custo exergético Fator exergoeconômico e exergoambiental	Condições exergéticas mais favoráveis: T = 35,1°C; X = 4,5; F = 0,4 mL/min; P = 26,7 bar e C = 2,2 g, levando ao custo e impacto ambiental por unidade. de exergia para o produto de 5032,9 USD/GJ e 143,9 mPts/GJ, respectivamente.
Aghbashlo et al. (2018a)	Eficiência exergética universal Eficiência exergética funcional Exergia destruída normalizada	Condições exergéticas mais favoráveis: T = 40,66°C; X = 4,97; F = 0,49 mL/min; P = 42,31 bar e C = 0,50 g.

Aghbashlo, Tabatabaei e Karimi (2016) aplicaram a análise exergetica para o processo fermentativo de produção de etanol e glicerol conduzido a 32°C (Tabelas 2.5 e 2.6). Os autores identificaram que o consumo de parte do etanol e glicerol produzidos durante o cultivo aeróbio pelos micro-organismos prolongou a cadeia de reações bioquímicas, que por sua vez intensificou a exergia destruída quando comparada à condição anaeróbica.

Dadak et al. (2016) utilizaram os conceitos de exergia no diagnóstico da pressão inicial do gás de síntese (0,8 a 1,8 atm) na produção fermentativa de etanol e acetato utilizando *Clostridium ljungdahlii* (Tabelas 2.5 e 2.6). Para tanto, foi avaliado, ao longo do tempo de reação, o efeito da pressão do gás de síntese sobre: i) a exergia do meio de cultura líquido, ii) a produção de etanol e acetato, iii) a exergia dos micro-organismos e iv) a exergia destruída normalizada, sendo este, o indicador termodinâmico mais apropriado para o diagnóstico da condição ótima de pressão, segundo os autores.

Aghbashlo et al. (2017) propuseram uma metodologia baseada em exergia para identificar a concentração de fosfato mais sustentável exergeticamente para a produção, em escala de laboratório, de etanol e biomassa a partir de glicose como fonte de carbono (Tabelas 2.5 e 2.6).

A investigação do desempenho exergetico aplicado para valorização do glicerol (subproduto da produção de biodiesel) por meio da esterificação com ácido acético (HAc) foi relatada na literatura (AGHBASHLO et al., 2018c, 2018d). Nestes estudos, a análise exergetica contribui para reconhecer satisfatoriamente as condições operacionais menos eficientes termodinamicamente. Por exemplo, Aghbashlo et al. (2018a) avaliaram os efeitos da temperatura de reação (66 - 134°C), relação molar entre HAc e glicerol (1-9) e pressão (1-199 bar) sobre diferentes parâmetros exergeticos na produção de acetinas. Os autores concluíram que o aumento na proporção HAc/glicerol diminui significativamente a formação do produto. Além disso, até 100°C o aumento na temperatura de reação contribuiu para a produção de acetinas, enquanto a taxa de pressão do sistema não influenciou na produção de acetinas. Por outro lado, foi constatado que o aumento das três condições operacionais estudadas aumentou a taxa de destruição de exergia, sendo a temperatura de reação a variável com maior impacto neste parâmetro, seguido pela pressão e razão molar HAc/glicerol. Quanto ao índice de produtividade exergetica e à eficiência exergetica, o aumento das variáveis de processo resultaram na diminuição de ambos parâmetros exergeticos. Na Tabela 2.6, são apresentados os valores obtidos por Aghbashlo et al. (2018a) para as condições

experimentais de máximo e mínimo desempenho (baseados na análise de rendimento e na otimização combinada da eficiência exergética e do índice de produtividade exergética).

As condições operacionais ótimas de um processo, sob o ponto de vista exergético, podem ser determinadas resolvendo problemas de otimização, minimizando/maximizando os parâmetros exergéticos. Por exemplo, Aghbashlo et al. (2019) realizaram a otimização da síntese de Solketal metanol em escala de bancada, minimizando o custo exergético e impacto ambiental (Tabelas 2.5 e 2.6). Aghbashlo et al. (2018d, 2018b) utilizaram o método de superfície de resposta (RSM) para modelar a eficiência exergética funcional e índice de produtividade exergética do processo de produção de acetinas. Os modelos desenvolvidos foram então usados para otimizar as condições operacionais do reator, maximizando simultaneamente ambos os índices (Tabelas 2.5 e 2.6).

De acordo com o número de critérios de desempenho otimizados (funções objetivo), os problemas de otimização podem ser classificados em duas categorias: problema de otimização mono-objetivo e problema de otimização multiobjetivo. Para problemas de otimização multiobjetivo (POM), duas ou mais funções objetivo precisam ser otimizadas simultaneamente. Além disso, essas funções objetivo são, em geral, conflitantes entre si. Portanto, em otimização multiobjetivo dificilmente existe uma única solução global que otimize simultaneamente todos os objetivos. Nestes casos, a solução do problema consiste em encontrar o conjunto de soluções viáveis.

Problemas de otimização em estudos de análise exergética podem envolver mais de um critério de desempenho conflitantes entre si (AGHBASHLO et al., 2018b, 2018c; MICHAILOS; PARKER; WEBB, 2019).

Matematicamente, a formulação de um POM pode ser escrita como segue (MARLER; ARORA, 2004; TALBI, 2009) (Equação 2.9):

$$\begin{aligned} \min/\max \quad & F(x) = [f_1(x), f_2(x), \dots, f_r(x)] & (2.9) \\ \text{sujeito à:} \quad & x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in S \\ & S = \{x \in R^n: h_k(x) = 0, g_j(x) \leq 0\} & \begin{array}{l} k = 1, \dots, K; \\ j = 1, \dots, J \end{array} \end{aligned}$$

em que $F(x)$ é o vetor das r funções objetivo a ser otimizado; x é o vetor de variáveis de decisão, constituído por n parâmetros de otimização; S é o conjunto de soluções viáveis do problema, que é definido pelo conjunto de restrições do problema, sendo h_k as restrições de igualdade e g_j as restrições de desigualdade.

Uma solução matemática razoável para o POM (Equação 2.9) consiste em encontrar as soluções que compõe o conjunto Pareto-ótimo. As soluções Pareto-ótimas são caracterizadas pelo fato de que melhorar em qualquer objetivo significa piorar ao menos um outro objetivo. Estas soluções são chamadas de não dominadas e exercem uma relação de dominância sobre as demais no espaço soluções do problema (TALBI, 2009).

É importante neste ponto enunciar formalmente as definições de critério de dominância, solução Pareto-ótima, conjunto Pareto-ótimo e fronteira de Pareto, conforme apresenta a literatura (ZITZLER; THIELE, 1999; TALBI, 2009)

Definição 1 – Critério de Dominância. Sejam x e $x' \in S$ dois vetores de decisão de um problema de minimização multiobjetivo, diz-se que x domina x' ($x < x'$), se e somente se $f_i(x) \leq f_i(x')$ para todo $i = 1, \dots, r$ e $f_j(x) < f_j(x')$ para algum j .

As soluções que não são dominadas por qualquer outra dentro do conjunto viável são chamadas de soluções Pareto-ótimas.

Definição 2 - Solução Pareto-ótima. Uma solução de um problema multiobjetivo $x \in S$ é Pareto-ótima se não existir nenhuma outra solução $x' \in S$ tal que x' domina x .

Definição 3 – Conjunto Pareto-Ótimo. O conjunto Pareto-ótimo contém todas as soluções Pareto-ótimas, ou seja, $CP = \{x \in R^n | \nexists x' \in S, x' < x\}$.

Definição 4 – Frente de Pareto. Conjunto de vetores no espaço objetivo que são imagens das soluções contidas no conjunto CP, ou seja, $FP = \{(f_1(x), f_2(x), \dots, f_r(x)) : x \in CP\}$.

Na presente pesquisa, o método da soma ponderada foi empregado para resolver o POM. Nesta abordagem, dada r funções objetivo, é criada uma função mono-objetivo, $U(x)$, que é escrita como uma soma ponderada de todas as funções objetivo do problema original, conforme mostra a Equação 2.10.

$$U(x) = \sum_{i=1}^r \alpha_i f_i(x) \tag{2.10}$$

em que $\alpha_i \geq 0$ são coeficientes de ponderação (ou pesos) que representam a importância relativa de cada função-objetivo, f_i . Geralmente assume-se que:

$$\sum_{i=1}^r \alpha_i = 1 \quad (2.11)$$

A resolução do problema de otimização pelo método da soma ponderada envolve a minimização/maximização de $U(x)$ para diferentes pesos. Como consequência da variação dos pesos, é possível obter soluções distintas a partir da Equação 2.10. Tais soluções permitem a construção da fronteira de Pareto, sendo que nenhuma pode ser considerada melhor do que a outra (ZITZLER; THIELE, 1999; TALBI, 2009). Portanto, a tomada de decisão em relação a melhor condição será de responsabilidade do tomador de decisão, o qual poderá escolher a solução que melhor se adapta às necessidades de processo.

3 - PREDIÇÃO DE EXERGIA QUÍMICA DE BIOCOMPOSTOS DE INTERESSE BIOTECNOLÓGICO UTILIZANDO DIFERENTES METODOLOGIAS

Diferentes métodos de estimativa de exergia química para diversos compostos orgânicos têm sido propostos na literatura, especialmente para combustíveis estruturalmente complexos comuns na indústria petroquímica e energética. No entanto, ainda existe uma carência de modelos específicos para diferentes biomoléculas. O objetivo deste capítulo é avaliar o desempenho de duas metodologias na estimativa de exergia química de 42 compostos de interesse biotecnológico. As metodologias empregadas foram o método de contribuição de grupo (CG) e correlação semi-empírica. Além disso, uma nova metodologia para o cálculo de exergia química específica de proteína com base em informações empíricas sobre o conteúdo de aminoácidos foi proposta. De acordo com os resultados obtidos para as metodologias estudadas, observou-se que os valores de exergia química preditos para as biomoléculas consideradas foram semelhantes aos dados da literatura, apresentando um ajuste de $R^2 > 0,98$. O método de estimativa de propriedade baseado em CG apresentou melhor desempenho estatístico, com erro absoluto médio e erro relativo médio de $0,56 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e 4,21%, respectivamente.

3.1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios da aplicação da análise exérgica para processos biotecnológicos é o cálculo da exérgia química. Os métodos tradicionalmente usados para o cálculo de exérgia química padrão, normalmente, necessitam de dados termodinâmicos que não estão prontamente disponíveis para diversas moléculas de relevância biotecnológica. Dentre as metodologias empregadas, o método de Contribuição de Grupo (CG) merece atenção especial por necessitar apenas do conhecimento da estrutura química do composto, como mencionado anteriormente.

Conforme apresentado na Seção 2.1.2, a exérgia química padrão (ex_{qui}^o) de qualquer composto puro pode ser determinada utilizando dados de energia de Gibbs de formação (Equação 2.7). Na indisponibilidade de dados, esta propriedade pode ser estimada por meio do método de contribuição de grupo (CG). Por exemplo, Değerli et al. (2015b) estimaram a exérgia química do antígeno do sorogrupo C produzido pela bactéria *Neisseria meningitidis* utilizando dados de energia de Gibbs de formação preditos pelo método proposto por Marrero e Gani (2001). Em um outro estudo, Değerli et al. (2015a) estimaram a energia de Gibbs de formação de sementes de trigo e centeio com base na contribuição de grupos de primeira ordem, conforme o método proposto por Joback and Reid (1987).

O método CG fundamenta-se na suposição simplificada de que a estrutura molecular de um composto é formada por subestruturas livres com contribuição individual numa determinada propriedade (JABER et al., 2018). Todos os fragmentos, geralmente átomos, ligações ou grupos funcionais, têm um valor parcial chamado de contribuição. Essas contribuições são calculadas a partir de dados experimentais conhecidos. Assim, neste método, qualquer propriedade de uma molécula é estimada como uma função das contribuições individuais dessas subestruturas (JABER et al., 2018; JHAMB et al., 2018). Os métodos CG desenvolvidos por Joback e Reid (1987), Constantinou e Gani (1994) e Marrero e Gani (2001) são frequentemente utilizados para estimativa da energia de Gibbs padrão de formação de compostos orgânicos puros. Dentre estes, os modelos desenvolvidos por Marrero e Gani (2001) contribuíram para aperfeiçoar a qualidade da predição de propriedades para moléculas complexas, como as de importância bioquímica ou ambiental. Neste modelo, a estimativa da propriedade é realizada aplicando três conjuntos diferentes de grupos funcionais, um para representar o conjunto de grupos simples, o que permite descrever uma ampla variedade de compostos orgânicos e os demais níveis refinam as estimativas de compostos complexos, grandes e heterocíclicos (MARRERO; GANI, 2001).

Embora versátil e prático, estudos recentes apontam limitações do método CG para estimar as propriedades de moléculas complexas (ABDI; MOVAGHARNEJAD; GHASEMITABAR, 2018; JHAMB et al., 2018). Segundo Abdi et al. (2018), a maior parte dos métodos de contribuição do grupo propostos tem aplicação limitada e são ineficientes para isômeros.

Recentemente, impulsionados pela melhora do desempenho da estimativa de propriedades de moléculas complexas, modelos de CG consolidados na literatura científica estão sendo aprimorados (ABDI; MOVAGHARNEJAD; GHASEMITABAR, 2018; JHAMB et al., 2018). Jhamb et al. (2018), baseados no método CG desenvolvido por Marrero e Gani (2001), avaliaram a contribuição da inclusão de novos parâmetros estruturais (grupos e massa molecular dos compostos) no desempenho da predição de propriedades físicas de aminoácidos. Em relação às propriedades termodinâmicas, como por exemplo a energia de Gibbs, verifica-se uma carência de informações acerca da aplicabilidade e qualidade de predição dos métodos CG para as moléculas avaliadas neste estudo.

A correlação proposta por Song et al. (2012) para combustíveis é também uma alternativa prática para estimativa de exergia química padrão, uma vez que requer apenas dados da composição elementar dos compostos. No entanto, sua aplicação é limitada a uma categoria específica de compostos. Além disso, o principal impasse da aplicação desta correlação nos trabalhos reportados na literatura (Tabela 2.1) é o fato de que, para vários compostos, a composição elementar não encontra-se dentro do intervalo definido para o ajuste dos parâmetros do modelo (SILVA et al., 2020).

Diante da carência de estudos sobre métodos de estimação de exergia química para biocompostos, neste capítulo será avaliado o desempenho dos métodos desenvolvidos por Marrero e Gani (2001) e Song et. al (2012) para estimar as propriedades dos compostos. Além disso, é apresentada uma nova metodologia para o cálculo de exergia química específica de proteínas, aplicando o modelo proposto por Song et al. (2012), sendo a composição elementar estimada com base nos teores dos aminoácidos constituintes. Esta proposta, a qual não é usual na literatura para estimar a exergia química de proteínas, pode ser uma estratégia útil, uma vez que dados de análise elementar de proteínas não são usualmente relatados na literatura.

Os resultados apresentados neste capítulo, além de avaliar o desempenho de metodologias de estimação não específicas para os compostos avaliados, ampliam os dados de exergia química de moléculas orgânicas elaborado por Morris e Szargut (1986), que é um dos principais bancos de referência na literatura.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Compostos e métodos de estimação de propriedades

Neste estudo, 42 compostos relevantes para sistemas biológicos e processos biotecnológicos foram selecionados, os quais incluem aminoácidos, bases nitrogenadas, lipídios de microalgas e diversos produtos metabólicos. Na Tabela 3.7, são apresentados os compostos avaliados e suas respectivas composições atômicas. Para tais compostos, a energia de Gibbs padrão de formação e exergia química foram estimadas. Além disso, a exergia química específica de proteína de batata-doce foi estimada. As metodologias aplicadas na estimativa das propriedades dos compostos avaliados são apresentadas a seguir.

Tabela 3.7 - Compostos orgânicos puros avaliados e seus respectivos teores (% em massa) de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) (continua).

Composto	Estado físico	Fórmula	%C	%H	%O	%N	%S
Ácido benzóico	s	C ₇ H ₆ O ₂	68,84	4,95	26,20	0,00	0,00
D (+)-glicose	s	C ₆ H ₁₂ O ₆	40,00	6,71	53,29*	0,00	0,00
Glicina	s	C ₂ H ₅ NO ₂	32,00	6,71	42,63	18,66	0,00
Glicerol	l	C ₃ H ₈ O ₃	39,12	8,76	52,12*	0,00	0,00
Guanina	s	C ₅ H ₅ N ₅ O	39,74	3,33	10,59	46,34	0,00
(-)-Isoleucina	s	C ₆ H ₁₃ NO ₂	54,94	9,99	24,40	10,68	0,00
(+)-Ácido láctico	s	C ₃ H ₆ O ₃	40,00	6,71	53,29*	0,00	0,00
(+)-Leucina	s	C ₆ H ₁₃ NO ₂	54,94	9,99	24,40	10,68	0,00
Ácido málico	s	C ₄ H ₆ O ₅	35,83	4,51	59,66*	0,00	0,00
D (+)-Maltose	s	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	42,10	6,48	51,42*	0,00	0,00
(+)-Manitol	s	C ₆ H ₁₄ O ₆	39,56	7,75	52,70*	0,00	0,00
(-)-Metionina	s	C ₃ H ₁₁ NO ₂ S	40,25	7,43	21,45	9,39*	21,49*
Ácido salicílico	s	C ₇ H ₆ O ₃	60,87	4,38	34,75	0,00	0,00
L (-)-Sorbose	s	C ₆ H ₁₂ O ₆	40,00	6,71	53,29*	0,00	0,00
(-)-Triptofano	s	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	64,69	5,92	15,67	13,72*	0,00
(-)-Tirosina	s	C ₉ H ₁₁ NO ₃	59,66	6,12	26,49	7,73	0,00
Ureia	s	CH ₄ N ₂ O	20,00	6,71	26,64	46,65*	0,00
(±)-Valina	s	C ₅ H ₁₁ NO ₂	51,26	9,46	27,32	11,96*	0,00
Ácido cítrico	s	C ₆ H ₈ O ₇	37,51	4,20	58,30*	0,00	0,00

Tabela 3.7. Compostos orgânicos puros avaliados e seus respectivos teores (% em massa) de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) (conclusão).

Composto	Estado físico	Fórmula	%C	%H	%O	%N	%S
Ácido fórmico	l	CH ₂ O ₂	26,09	4,38	69,53*	0,00	0,00
Etanol	l	C ₂ H ₆ O	52,14	13,13	34,73	0,00	0,00
Metanol	l	CH ₄ O	37,48	12,58	49,94*	0,00	0,00
Ácido acético	l	C ₂ H ₄ O ₂	40,00	6,71	53,29*	0,00	0,00
Ácido butírico	l	C ₄ H ₈ O ₂	54,53	9,15	36,32	0,00	0,00
Ácido succínico	s	C ₄ H ₆ O ₄	40,68	5,12	54,20*	0,00	0,00
Ácido fumárico	s	C ₄ H ₄ O ₄	41,39	3,47	55,14*	0,00	0,00
D (+)-Galactose	s	C ₆ H ₁₂ O ₆	40,00	6,71	53,29*	0,00	0,00
β-Lactose	s	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	42,10	6,48	51,42*	0,00	0,00
(+)-Sacarose	s	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	42,10	6,48	51,42*	0,00	0,00
Ácido palmítico	s	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	74,94	12,58	12,48	0,00	0,00
Adenina	s	C ₅ H ₅ N ₅	44,44	3,73	0,00	51,83*	0,00
L (±)-Alanina	s	C ₃ H ₇ O ₂ N	40,44	7,92	35,92	15,72*	0,00
L (+)-Asparagina	s	C ₄ H ₈ O ₃ N ₂	36,36	6,10	36,33	21,20*	0,00
D (-)-Ácido glutâmico	s	C ₅ H ₉ NO ₄	40,81	6,17	43,50	9,52*	0,00
Xantina	s	C ₅ H ₄ O ₂ N ₄	39,48	2,65	21,04	36,83*	0,00
Álcool furfurílico	l	C ₅ H ₆ O ₂	61,21	6,16	32,62	0,00	0,00
1-Hexadecanol	s	C ₁₆ H ₃₄ O	79,26	14,14*	6,60	0,00	0,00
Ácido 4-hidroxibenzoico	s	C ₇ H ₆ O ₃	60,87	4,38	34,75	0,00	0,00
Ácido oxálico	s	C ₂ H ₂ O ₄	26,68	2,24	71,08*	0,00	0,00
Quinolina	l	C ₉ H ₇ N	83,69	5,46	0,00	10,85*	0,00
Piridina	l	C ₅ H ₅ N	75,92	6,37	0,00	17,71*	0,00

*Teores elementares que extrapolam o intervalo estabelecido para a Equação 3.13. Os sinais (+), (-) e (±) classificam o composto como dextro, levo e racêmico, respectivamente. Os termos D e L representam a configuração das moléculas de carboidratos e aminoácidos, de acordo com a Projeção de Fisher.

Energia de Gibbs padrão de formação: A energia de Gibbs padrão de formação (Δg_f^0) (T = 298,15K) dos 42 compostos puros foi estimada considerando a soma das contribuições individuais de grupos funcionais constituintes (Equação 3.12), conforme proposto por Marrero e Gani (2001). Os termos C_1 , D_2 e E_3 referem-se as contribuições dos grupos funcionais de primeira, segunda e terceira ordem do tipo i , j e k que ocorrem N_i , M_j e O_k vezes, respetivamente.

$$\Delta g_{f,298}^o = -34,97 + \left(\sum_i N_i C_{1,i} + \sum_j M_j D_{2,j} + \sum_k O_k E_{3,k} \right) \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad (3.12)$$

Exergia química de compostos orgânicos puros: A exergia química de biocompostos foi estimada usando dois métodos diferentes: método de Morris e Szargut (1986) e a correlação proposta por Song et al. (2012). No primeiro método, a exergia química molar padrão ($ex_{quí}^o$) dos 42 compostos estudados foi obtida considerando uma reação de formação reversível, conforme proposto por Morris e Szargut (1986), e calculada de acordo com a Equação 2.7. Os valores de exergia química padrão dos elementos constituintes ($ex_{quí,el}^o$) foram obtidos na literatura (MORRIS; SZARGUT, 1986). A $ex_{quí}^o$ foi estimada utilizando os valores de Δg_f^o estimados pelo método de Marrero e Gani (2001), conforme descrito anteriormente (Equação 3.12).

No segundo método, a exergia química específica ($ex_{quí}^o$), em kJ.kg^{-1} , dos compostos foi estimada utilizando a Equação. (3.13), com base na composição de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). A influência da matéria inorgânica (A) pode ser negligenciada (Song et al., 2012).

$$ex_{quí}^o = 363,439C + 1075,633H - 86,308O + 4,147N + 190,798S - 21,1A \quad (3.13)$$

em que $27,33 \leq C \leq 89,10\%$, $2,46 \leq H \leq 14,00\%$, $1,10 \leq O \leq 46,92\%$, $0,00 \leq N \leq 9,27\%$, $0,01 \leq S \leq 5,54\%$, $0,00 \leq A \leq 51,96\%$ (% em massa).

Conforme apresentado na Tabela 3.7, a composição elementar de diversos compostos não se encontra dentro da faixa estabelecida para a Equação 3.13. Song et al. (2012) enfatizam que a correlação (Equação 3.13) é simultaneamente restringida pelos intervalos dos teores elementares de outras correlações consideradas no modelo proposto (para o poder calorífico superior - PCS: $0,00\% \leq C \leq 92,25\%$; $0,43\% \leq H \leq 25,15\%$; $0,00\% \leq O \leq 50,00\%$; $0,00\% \leq N \leq 5,60\%$; $0,00\% \leq S \leq 94,08\%$; $0,00\% \leq \text{cinzas} \leq 71,40\%$; para a entropia padrão: $20,00\% \leq C \leq 95,97\%$; $1,42\% \leq H \leq 16,38\%$, $0,00\% \leq O \leq 71,08\%$; $0,0\% \leq N \leq 66,63\%$; $0,00\% \leq S \leq 51,61\%$). Assim, segundo Song et al. (2012), caso os combustíveis sólidos e líquidos excedam os intervalos, a aplicação da Equação 3.13 deve ser avaliada com base nas faixas estabelecidas para as demais correlações. Os autores não descrevem com detalhes os critérios da análise, o que dificulta a interpretação dos resultados. Assim, espera-se que a

estimativa de exergia dos compostos selecionados neste trabalho irá contribuir para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Exergia química de proteínas: Os métodos baseados em CG também são utilizados para estimar a exergia química de biopolímeros. Por exemplo, Sorgüven e Özilgen (2012) aplicaram o método para calcular a exergia química de gorduras e proteínas presentes em iogurte. No entanto, devido à natureza complexa das estruturas moleculares desses compostos, os autores postularam as proteínas como polímeros de alanina e as gorduras como polímeros de ácido oleico. O modelo CG é viável para substâncias orgânicas, mas é simplista para polímeros de elevada massa molecular e inviável para compostos multicomponentes, como biomassa. Nesse sentido, a estimativa da exergia química de proteína de batata-doce foi realizada utilizando a correlação de Song et al. (2012) (Equação 3.13). Verifica-se limitação de dados de análise elementar de proteínas na literatura (SILVA et al., 2020). Diante disso, propõe-se a estimativa da composição elementar da proteína a partir dos dados de composição de aminoácidos publicados por Mu et al. (2009), a saber: 18,5% de ácido aspártico, 6,7% de treonina, 7,24% de serina, 9,30% de ácido glutâmico, 4,12% de glicina, 1,61% de alanina, 2,92% de cistina, 7,44% de valina, 1,93% de metionina, 5,25% de isoleucina, 6,95% leucina, 4,81% de tirosina, 6,52% de fenilalanina, 5,20% de lisina, 0,71% de triptofano, 1,55% de histidina, 5,30% de arginina e 3,95% de prolina.

3.2.2. Análise de desempenho dos métodos

O desempenho de modelos preditivos pode ser investigado por meio do coeficiente de determinação e análise individual e cumulativa do desvio de medida, usando diferentes procedimentos estatísticos (ABDI; MOVAGHARNEJAD; GHASEMITABAR, 2018; CHEN et al., 2019). Neste trabalho, a avaliação da eficiência preditiva dos modelos aplicados para os compostos listados na Tabela 3.7 foram avaliados pela análise do erro absoluto médio (*EAM*) (Equação 3.14), erro relativo (*ER*, em %) (Equação 3.15), erro relativo médio (*ERM*, em %) (Equação 3.16), viés médio (*VM*, em %) (Equação 3.17) e coeficiente de determinação (R^2) (Equação 3.18).

$$EAM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Y_{pred} - Y_{lit}| \quad (3.14)$$

$$ER = \left| \frac{Y_{pred} - Y_{lit}}{Y_{lit}} \right| \times 100 \quad (3.15)$$

$$ERM = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{pred} - Y_{lit}}{Y_{lit}} \right| \right) \times 100 \quad (3.16)$$

$$VM = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{Y_{pred} - Y_{lit}}{Y_{lit}} \right) \times 100 \quad (3.17)$$

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{lit} - Y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_{lit} - \bar{Y})^2} \right) \quad (3.18)$$

em que Y_{pred} e Y_{lit} representam os valores preditos pelos modelos e obtidos da literatura, respectivamente. \bar{Y} é o valor médio da literatura.

O método de Morris e Szargut (1986) (Equação 2.7) é referência na literatura para o cálculo de exergia química. Assim, considerando a indisponibilidade de dados, a Equação 2.7 foi utilizada para obter valores confiáveis de exergia química, necessários para a análise comparativa entre os dados preditos e os reportados na literatura. Os valores de Δg_f^0 foram obtidos na literatura (SPEIGHT, 2005; MADY; JUNIOR, 2013).

Devido à ausência de dados de exergia química de proteína de batata-doce, o valor estimado foi comparado com valores de exergia química de proteínas relatados na literatura (ZISOPOULOS et al., 2015; AGHBASHLO; TABATABAEI; KARIMI, 2016).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Energia de Gibbs padrão de formação: Com base no coeficiente de determinação, o modelo CG mostrou boa concordância entre os valores de Δg_f^0 previstos e experimentais, com R^2 de 95,45%. No entanto, verificou-se uma significativa subestimação dos valores previstos ($VM = -15,73\%$) e desvios médios elevados no cálculo de Δg_f^0 ($EAM = 73,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $ERM = 19,66\%$). Na Tabela 3.8, são apresentados os valores de Δg_f^0 estimados pelo método CG (coluna 2) e os valores da propriedade obtidos da literatura (coluna 4). Os resultados dos

desvios individuais dos compostos avaliados (coluna 3) também são apresentados na Tabela 3.8. O método CG resultou em valores de *ER* entre 0,68 e 112,33%. Os valores de *ER* mais elevados foram obtidos para o triptofano (112,33%), guanina (84,86%), metionina (49,49%), ácido fórmico (48,91%), 1-hexadecanol (44,09%) e ureia (39,13%) (Tabela 3.8). Enquanto o ácido láctico, apresentou menor valor de *ER* (0,68%) (Tabela 3.8). As propriedades termodinâmicas são influenciadas pelo arranjo das moléculas na estrutura cristalina, bem como pela força das interações intermoleculares. Estudos desenvolvidos por Jhamb et al. (2018) sugerem limitações no método CG proposto por Marrero e Gani (2001) para algumas moléculas de relevância biotecnológica. Os autores mostraram que a inclusão de novos parâmetros relevantes para os aminoácidos foi capaz de melhorar a capacidade preditiva em relação ao modelo de Marrero e Gani (2001). Portanto, os grandes desvios observados para algumas biomoléculas para a previsão da energia livre de Gibbs podem estar associados à sensibilidade do método CG para moléculas com características ligeiramente diferentes daquelas utilizadas no banco de dados empregado na modelagem.

Exergia química dos compostos orgânicos puros: Na Tabela 3.8, são apresentados os valores de exergia química específica estimados pelos métodos de Morris e Szargut (1986) (coluna 5) e Song et al. (2012) (coluna 7).

Tabela 3.8 - Valores de energia de Gibbs padrão de formação e exergia química e resultados do erro relativo (ER, em %) entre os valores preditos e referenciados por Morris e Szargut (1986) e Speight (2005) (continua).

Biocomposto	Energia de Gibbs padrão de formação (kJ.mol ⁻¹)			Exergia química específica (MJ.kg ⁻¹)				
	Marrero e Gani (2001)		Literatura	Morris e Szargut (1986)		Song et al. (2012)		Literatura
	Calculado	ER (%)		Calculado*	ER (%)	Calculado	ER (%)	
Ácido benzóico	-213,73	12,87	-245,30	27,60	0,80	28,09	2,57	27,38
D (+)-glicose	-837,45	8,01	-910,40	16,95	2,45	17,16	3,74	16,54
Glicina	-300,10	18,58	-368,60	14,85	6,55	15,25	9,37	13,94
Glicerol	-445,03	6,70	-477,00	18,85	1,88	19,14	3,41	18,51
Guanina	7,17	84,86	47,40	17,55	1,44	17,31	2,82	17,81
(-)-Isoleucina	-285,39	17,80	-347,20	28,33	1,69	28,65	2,85	27,85
(+)-Ácido láctico	-526,44	0,68	-522,90	15,75	0,25	17,16	8,68	15,79
(+)-Leucina	-285,80	17,68	-347,20	28,32	1,68	28,65	2,85	27,85
Ácido málico	-846,78	35,46	-625,10	11,28	12,78	12,72	1,64	12,93
D (+)-Maltose	-1453,10	15,83	-1726,30	17,79	4,70	17,83	4,95	16,99
(+)-Manitol	-872,59	7,39	-942,20	17,86	1,52	18,16	3,22	17,59
(-)-Metionina	-255,49	49,49	-505,80	24,86	7,24	24,91	7,46	23,18
Ácido salicílico	-370,21	11,45	-418,10	23,29	1,51	23,83	3,89	22,94
L (-)-Sorbose	-839,09	7,63	-908,40	16,94	2,32	17,16	3,67	16,55
(-)-Triptofano	14,72	112,33	-119,40	29,13	2,31	28,59	0,39	28,48
(-)-Tirosina	-300,91	21,98	-385,70	25,92	1,84	26,01	2,18	25,45
Ureia	-119,79	39,13	-196,80	12,75	11,08	12,38	7,92	11,47
(±)-Valina	-293,45	18,26	-359,00	26,13	2,19	26,50	3,64	25,57
Ácido cítrico	-1183,13	4,31	-1236,40	11,64	2,44	13,11	15,38	11,37
Ácido fórmico	-184,63	48,91	-361,40	10,12	59,65	8,19	29,27	6,34
Etanol	-168,08	3,85	-174,80	29,58	0,37	30,07	2,03	29,47

Tabela 3.8 - Valores de energia de Gibbs padrão de formação e exergia química e resultados do erro relativo (ER, em %) entre os valores preditos e referenciados por Morris e Szargut (1986) e Speight (2005) (conclusão).

Biom composto	Energia de Gibbs padrão de formação (kJ mol ⁻¹)			Exergia química específica (MJ kg ⁻¹)				
	Marrero e Gani (2001)		Literatura	Morris e Szargut (1986)		Song et al. (2012)		Literatura
	Calculado	ER (%)		Calculado*	ER (%)	Calculado	ER (%)	
Metanol	-176,14	5,73	-166,60	22,11	1,35	22,85	1,95	22,41
Ácido acético	-369,18	5,39	-390,20	15,45	2,15	17,16	13,47	15,12
Ácido butírico	-353,05	6,53	-377,70	25,39	0,93	26,53	5,46	25,15
Ácido succínico	-697,30	-6,70	-747,40	14,06	3,14	15,62	14,57	13,63
Ácido fumárico	-608,65	7,16	-655,60	13,03	2,79	14,02	10,57	12,68
D (+)-Galactose	-837,45	8,85	-918,80	16,95	4,23	17,16	5,54	16,26
β-Lactose	-1453,10	7,27	-1567,00	17,79	1,68	17,83	1,93	17,50
(+)-Sacarose	-1435,66	7,06	-1544,70	17,84	1,64	17,83	1,59	17,55
Ácido palmítico	-256,28	18,92	-316,10	39,35	0,37	39,69	1,23	39,21
Adenina	387,09	29,20	299,60	22,43	3,04	20,38	6,38	21,77
L (±)-Alanina	-304,58	18,19	-372,30	19,72	3,99	20,18	6,42	18,96
L (+)-Ácido aspártico	-640,77	12,31	-730,70	13,79	5,23	14,71	12,29	13,10
L (+)-Asparagina	-426,13	19,69	-530,60	16,40	5,08	16,73	7,23	15,60
D (-)-Ácido glutâmico	-628,42	13,62	-727,50	16,95	4,20	17,75	9,12	16,27
Xantina	-130,69	21,22	-165,90	15,77	1,55	15,54	0,05	15,53
Álcool furfurílico	-112,71	26,91	-154,20	27,02	1,37	26,06	4,88	27,40
1-Hexadecanol	-55,18	44,09	-98,70	43,42	0,29	43,44	0,35	43,29
Ácido 4-hidroxibenzoico	-372,50	10,56	-416,50	23,27	1,39	23,83	3,84	22,95
Ácido oxálico	-709,15	1,61	-697,90	3,95	3,07	5,97	46,56	4,07
Quinolina	291,51	5,73	275,70	37,25	0,33	36,34	2,13	37,13
Piridina	188,60	4,02	181,30	35,79	0,26	34,52	3,30	35,70

* Exergia química específica calculada utilizando dados de energia de Gibbs estimados pelo modelo proposto por Marrero e Gani (2001).

O modelo de Morris e Szargut (1986), utilizando dados estimados de Δg_f^0 , obteve um valor de R^2 igual a 98,97%. Além disso, os valores de EAM , ERM e VM foram iguais a $0,56 \text{ MJ.kg}^{-1}$, 4,21% e 3,24%, respectivamente. Esta metodologia resultou, de modo geral, em valores baixos de ER para as estimativas da exergia química específica (coluna 6), variando de 0,25 a 12,78%, exceto para ácido fórmico, que apresentou um valor de 59,65%. Portanto, embora as estimativas de Δg_f^0 tenham resultado em valores altos de ER para alguns compostos, a qualidade de predição de exergia química foi satisfatória.

O modelo de Song et al. (2012) foi capaz de explicar 98,25% da variabilidade dos dados, indicando boa capacidade preditiva para compostos contendo teores de O, H, N e S acima da faixa estabelecida para a Equação 3.13. Os valores de EAM , ERM e VM também demonstram bom desempenho preditivo, os quais são iguais a $0,96 \text{ MJ.kg}^{-1}$, 6,59% e 5,68%, respectivamente.

No entanto, alguns compostos apresentaram valores de ER superiores a 10% (ácido cítrico (15,38%), ácido fórmico (29,27%), ácido acético (13,47%), ácido succínico (14,57%), ácido fumárico (10,57%), L-ácido aspártico (12,29%) e 1-hexadecanol (46,56%)), evidenciando potencial limitação do modelo para a predição desses compostos. Com exceção do 1-hexadecanol, todos esses compostos apresentam teores superiores de oxigênio em relação ao intervalo estabelecido para a correlação de Song et al. (2012). No entanto, nenhum desses compostos excede 70% de oxigênio, teor máximo do elemento estabelecido para a correlação de entropia padrão desenvolvida por Song et al. (2012).

Conforme apresentado na Tabela 3.8, dos 16 compostos que apresentaram teor de nitrogênio fora do intervalo, apenas o aminoácido ácido aspártico obteve um valor de ER superior a 10%. Para os compostos avaliados, a extrapolação da composição elementar não mostrou influência direta sobre a qualidade da estimativa da exergia química, uma vez que vários compostos com composição semelhante àqueles que obtiveram valores de ER elevados apresentaram resultados satisfatórios (Tabela 3.8).

Um comparativo entre os valores de exergia preditos pelos modelos avaliados e os valores experimentais é apresentado na Figura 3.2, evidenciando a significativa similaridade dos resultados preditos entre os modelos.

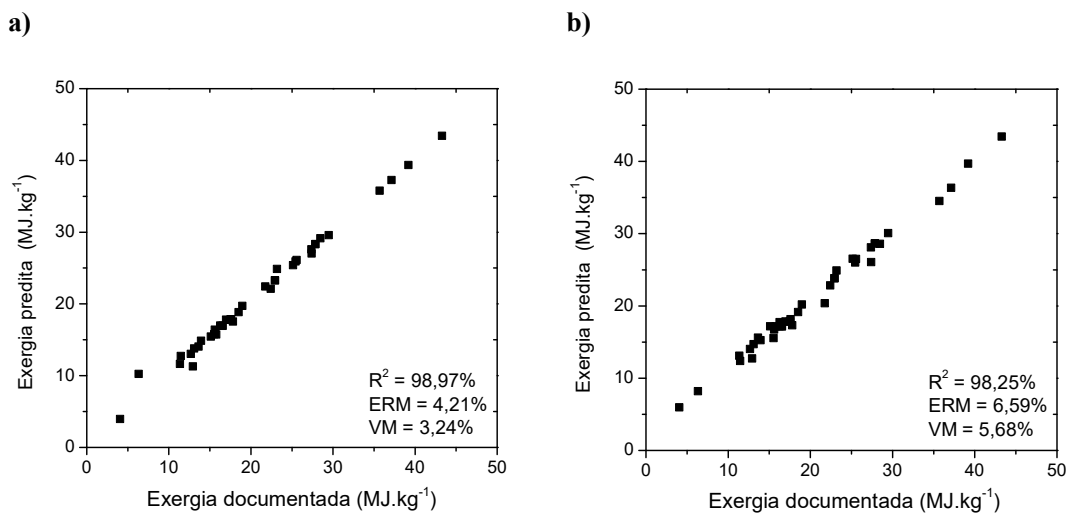


Figura 3.2 - Gráficos comparativos entre dados da literatura e valores de exergia química preditos pelos modelos de (a) Morris e Szargut (1986), utilizando dados de Δg_f^0 estimados pelo método CG e (b) Song et al. (2012).

Exergia química de proteínas: A composição elementar da proteína da batata-doce foi igual a 45% de C, 7% de H, 34% de O, 13% de N e 1% de S. A exergia química específica da proteína obtida pela correlação de Song et al. (2012) foi igual a 22,06 MJ.kg⁻¹, a qual é próxima aos valores reportados na literatura (ZISOPOULOS et al., 2015; AGHBASHLO et al., 2016b) para exergia química específica de outros tipos de proteínas (22,610 MJ.kg⁻¹ e 21,10 MJ.kg⁻¹). Considerando a proteína da batata-doce como um polímero de ácido aspártico (aminoácido majoritário na proteína), sua exergia química específica corresponde a 13,79 MJ.kg⁻¹ de proteína, conforme apresentado na Tabela 3.8 (coluna 5 para o ácido aspártico).

3.4. CONCLUSÕES

O modelo de Marrero e Gani (2001), fundamentado no método CG, foi capaz de explicar 95% da variabilidade dos valores dos compostos avaliados. Por outro lado, apresentou limitações na estimativa de alguns aminoácidos, bases nitrogenadas e produtos metabólicos estudados. O método de Morris e Szargut (1986) e o método de Song et al. (2012) predizem de forma satisfatória a exergia química dos compostos puros, alcançando valores de R^2 iguais a 0,99 e 0,98, respectivamente.

A metodologia proposta para a estimativa da exergia química de proteínas, utilizando dados estimados de teores de aminoácidos, mostrou ser mais apropriada do que as

simplificações relacionadas à composição química do biopolímero requeridas para a estimativa pelo método CG.

4 - PREDIÇÃO DE EXERGIA QUÍMICA ESPECÍFICA PARA MOLÉCULAS BIOLÓGICAS USANDO MODELOS HÍBRIDOS

Neste capítulo, modelos híbridos para predição de exergia química específica foram propostos para compostos orgânicos puros. Os modelos foram elaborados considerando uma reação de combustão completa das substâncias e empregando um conjunto de dados constituído por 178 compostos orgânicos puros. O desempenho dos modelos foi comparado com os dados de exergia química disponíveis na literatura. Os resultados indicam que a exergia química de compostos sólidos e líquidos pode ser estimada usando um modelo unificado com coeficiente de correlação e erro relativo médio de 99,41% e 2,30%, respectivamente. Além disso, a aplicabilidade do modelo também foi avaliada para estimativa de exergia química de macromoléculas biológicas, comparando-se os valores previstos com os obtidos por modelos comumente usados em análise exergética de processos biotecnológicos.

4.1. INTRODUÇÃO

A carência na literatura de modelos específicos para estimativa de exergia química de moléculas biotecnológicas tem levado à aplicação de metodologias alternativas de cálculo. Por exemplo, Xiao et al. (2019) estimaram a exergia química de glicina, carboidratos, proteínas, lipídios, glicerol e ácido oleico empregando diferentes modelos, principalmente devido à lacuna na literatura de um método específico para este grupo de moléculas.

Considerando o levantamento bibliográfico apresentado na Seção 2.1.2, as principais limitações dos modelos atualmente empregados para a estimativa da exergia química de biocompostos são: i) algumas correlações não levam em conta o efeito do nitrogênio e enxofre, que são comumente presentes em biomoléculas, ii) a estimativa, em geral, depende de propriedades termodinâmicas indisponíveis na literatura para vários compostos, iii) os métodos CG normalmente usados exigem conhecimento total da estrutura química do composto, incluindo onde cada grupo químico é posicionado dentro da molécula. Assim, para biocompostos estruturalmente complexos o processo de decomposição da estrutura química com base em suas contribuições não é simples, dificultando a implementação do método em via computacional. Além disso, para macromoléculas como proteínas e gorduras, a aplicação deste método requer simplificações na estrutura molecular para sua viabilidade, iv) alguns métodos são específicos para o estado físico do composto.

Diante do exposto, é possível afirmar que o desenvolvimento de correlações práticas e com base em informações disponíveis na literatura é pertinente. Assim, o presente estudo apresentado neste capítulo tem como objetivo desenvolver um modelo prático para a predição da exergia química de compostos orgânicos puros sólidos e líquidos, considerando sua composição elementar. Dessa forma, foram propostas correlações baseadas nas relações de energia de Gibbs para estimativa de exergia química específica de vários compostos orgânicos puros relevantes para processos biotecnológicos. Além disso, a aplicabilidade da correlação proposta para exergia química específica de compostos puros também é avaliada para macromoléculas biológicas, como por exemplo, proteínas, lipídios e materiais lignocelulósicos.

4.2. METODOLOGIA

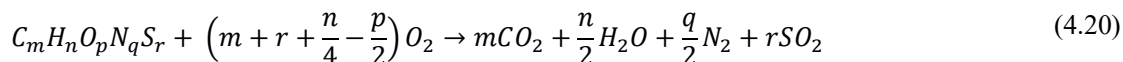
4.2.1. Modelagem termodinâmica

Com base no referencial teórico apresentado na Seção 2.1.2, a exergia química padrão das substâncias consideradas neste estudo foi determinada pela Equação 4.19.

$$ex_{quí}^o = -(\Delta h_r^o - T_0 \Delta s_r^o) + \sum v_i ex_{quí,i}^o \quad (kJ.mol^{-1}) \quad (4.19)$$

Neste trabalho, o modelo de predição de exergia química foi construído a partir da reação de combustão do composto orgânico, considerando o ambiente de referência definido por Morris e Szargut (1986). Assim, na Equação 4.19, Δh_r^o e Δs_r^o referem-se à entalpia e entropia padrão de reação do processo de combustão, respectivamente. $ex_{quí,i}^o$ é a exergia química padrão do composto i no ambiente, em $kJ.mol^{-1}$, e v_i , o coeficiente estequiométrico do componente i de referência.

Considerando uma combustão completa no estado de referência, em que 1kg de matéria orgânica ($C_m H_n O_p N_q S_r$) reage com o oxigênio produzindo dióxido de carbono, água líquida, nitrogênio e dióxido de enxofre, como segue (Equação 4.20):



Os subscritos m, n, p, q e r referem-se ao número de átomos de C, H, O, N e S no composto orgânico, respectivamente, expressos como (Equações 4.21 – 4.25):

$$m = \frac{10[C]}{12,011} (mol.kg^{-1}) \quad (4.21)$$

$$n = \frac{10[H]}{1,008} (mol.kg^{-1}) \quad (4.22)$$

$$p = \frac{10[O]}{15,999} (mol.kg^{-1}) \quad (4.23)$$

$$q = \frac{10[N]}{14,007} (mol.kg^{-1}) \quad (4.24)$$

$$r = \frac{10[S]}{32,066} (\text{mol. kg}^{-1}) \quad (4.25)$$

em que [C], [H], [O], [N] e [S] representam o teor de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre no composto orgânico, respectivamente, em % em massa.

Com base na Equação 4.19 e na reação de referência (Equação. 4.20), a exergia química específica (ex_{qui}) do composto orgânico ($C_mH_nO_pN_qS_r$) é calculada usando a Equação. 4.26.

$$ex_{qui}^o = mex_{qui,CO_2}^o + \frac{n}{2} ex_{qui,H_2O}^o + \frac{q}{2} ex_{qui,N_2}^o + rex_{qui,SO_2}^o - \left(m + r + \frac{n}{4} - \frac{p}{2}\right) ex_{qui,O_2}^o \quad (\text{kJ.kg}^{-1}) \quad (4.26)$$

$$- (\Delta h_r^o - T_o \Delta s_r^o)$$

Os valores de exergia química padrão (ex_{qui}^o , em kJ.mol^{-1}) de dióxido de carbono, água, nitrogênio, dióxido de enxofre e oxigênio foram obtidos da literatura e são apresentados na Tabela 4.9. A mudança na entropia padrão, Δs_r^o , pode ser calculada pela equação de entropia do processo de combustão (Equação 4.27):

$$\Delta s_r^o = ms_{CO_2}^o + \frac{n}{2} s_{H_2O}^o + \frac{q}{2} s_{N_2}^o + rs_{SO_2}^o - \left(m + r + \frac{n}{4} - \frac{p}{2}\right) s_{O_2}^o - s_{CO}^o \quad \text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (4.27)$$

em que $s_{CO_2}^o$, $s_{H_2O}^o$, $s_{N_2}^o$, $s_{SO_2}^o$ e $s_{O_2}^o$ são as entropias padrão de dióxido de carbono, água, nitrogênio, dióxido de enxofre e oxigênio no estado de referência, respectivamente, (Tabela 4.9). s_{CO}^o representa a entropia padrão do composto orgânico.

Tabela 4.9 - Exergia química padrão ($ex_{qui,i}^o$) e entropia padrão (s_i^o) dos constituintes presentes no ambiente de referência (Speight, 2005; Morris and Szargut, 1986).

Substância	$ex_{qui,i}^o$ (kJ.mol^{-1})	s_i^o ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
CO ₂	19,87	0,214
H ₂ O _(l)	0,90	0,070
O ₂	3,97	0,205
N ₂	0,72	0,192
SO ₂	313,40	0,248

(l): fase líquida.

Substituindo a Equação 4.27 na 4.26, a exergia química da matéria orgânica pode ser expressa da seguinte forma (Equação 4.28):

$$\begin{aligned}
 ex_{qui}^o &= m[(ex_{qui,CO_2}^o + T_o s_{CO_2}^o) - (ex_{qui,O_2}^o + T_o s_{O_2}^o)] \\
 &+ \frac{n}{2}[(ex_{qui,H_2O}^o + T_o s_{H_2O}^o) - \frac{1}{2}(ex_{qui,O_2}^o + T_o s_{O_2}^o)] + \frac{p}{2}(ex_{qui,O_2}^o + T_o s_{O_2}^o) \\
 &+ \frac{q}{2}(ex_{qui,N_2}^o + T_o s_{N_2}^o) + r[(ex_{qui,SO_2}^o + T_o s_{SO_2}^o) - (ex_{qui,O_2}^o + T_o s_{O_2}^o)] - \Delta h_r^o \\
 &- T_o s_{CO}^o \text{ (kJ.kg}^{-1}\text{)}
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

O uso da Equação 4.28 requer o conhecimento dos valores de entalpia padrão de combustão, Δh_r^o , e entropia padrão do composto orgânico, s_{CO}^o . No entanto, os valores experimentais não estão disponíveis para muitos compostos orgânicos puros. Assim, neste trabalho, modelos empíricos lineares foram desenvolvidos para descrever os valores destas propriedades. Estes modelos foram então incorporados à Equação 4.28. Essa metodologia é apresentada na Figura 4.3.

Uma análise na literatura permitiu a elaboração de 3 conjuntos de dados, conforme mostra a Figura 4.3. O primeiro conjunto contém 132 pontos de dados para compostos puros divididos em sólidos e líquidos e seus respectivos valores de entalpia padrão de combustão, entropia padrão e exergia química específica, conforme apresentado nas Tabelas 4.10 e 4.11. Este conjunto de dados considera substâncias alifáticas e aromáticas contendo C, H, O, N e S. Além disso, incluem-se moléculas de relevância biotecnológica (aminoácidos, bases nitrogenadas, ácidos graxos e diversos produtos metabólicos). O segundo conjunto de dados é menor (com 46 compostos puros, também divididos em dois subgrupos: compostos sólidos e líquidos) e apresenta valores de exergia química (Tabela 4.12 e 4.13). O segundo conjunto de dados é menor devido à indisponibilidade de dados termodinâmicos compilados na literatura para moléculas de relevância biotecnológica. O terceiro conjunto é composto por lipídios, materiais lignocelulósicos e proteínas.

Os modelos empíricos foram propostos empregando o primeiro conjunto de dados. Os parâmetros dos modelos foram ajustados e incorporados na Equação 4.28, resultando nos modelos híbridos. A avaliação do desempenho dos modelos híbridos para a predição da exergia química de compostos orgânicos puros foi realizada empregando-se os conjuntos de dados 1 e 2. Além disso, o conjunto de dados 3 foi usado para analisar a aplicabilidade dos modelos híbridos para prever a exergia química de macromoléculas. Os detalhes de cada etapa metodológica são apresentados a seguir.

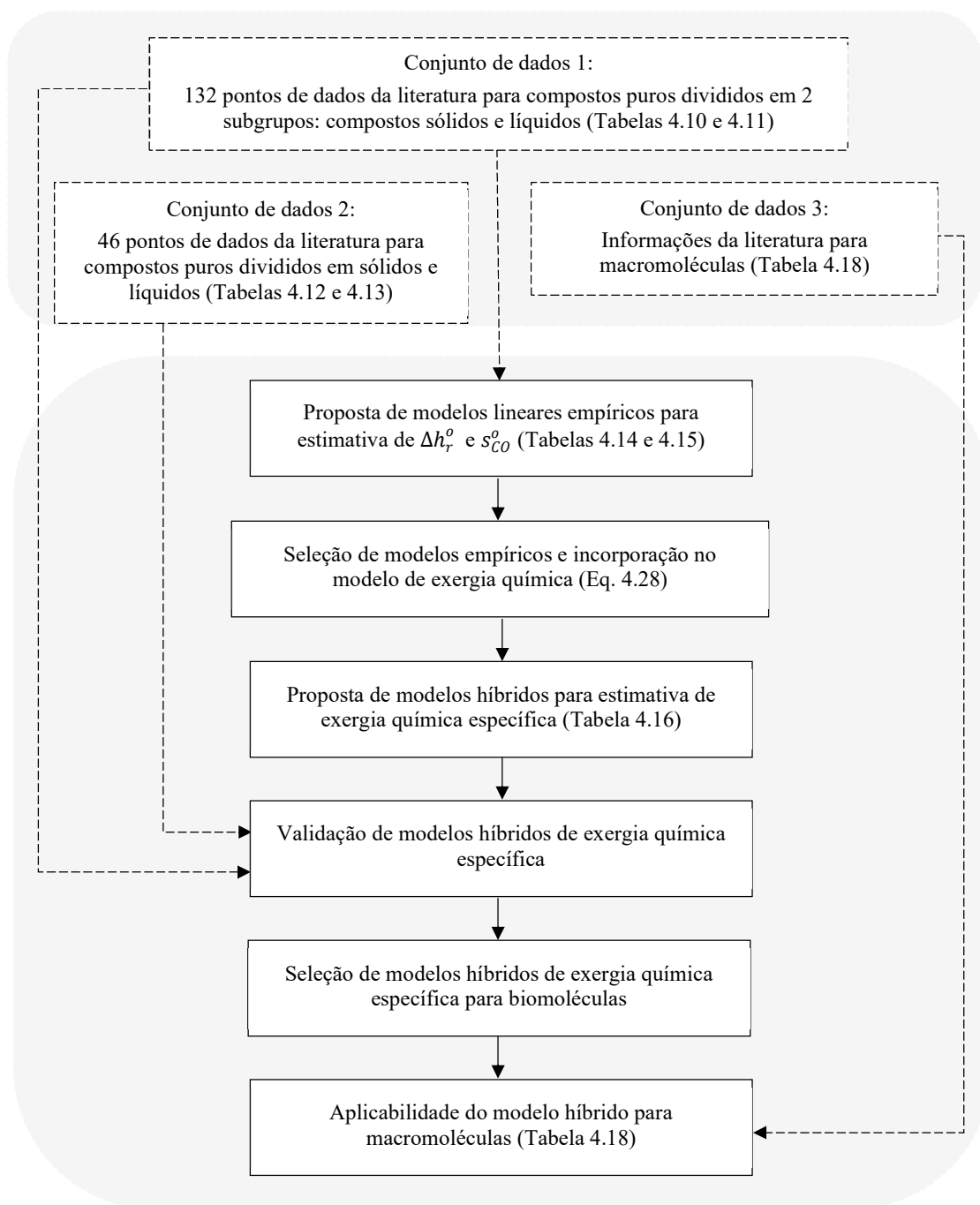


Figura 4.3 - Esquema da metodologia utilizada para o desenvolvimento e avaliação de desempenho do modelo híbrido proposto para a predição da exergia química específica das biomoléculas consideradas, empregando-se 3 conjuntos de dados de compostos obtidos da literatura. Δh_r^o : entalpia padrão de combustão; s_{CO}^o entropia padrão do composto orgânico.

Tabela 4.10 - Entropia padrão (s_{CO}^o), entalpia padrão de combustão (Δh_r^o) e exergia química específica ($ex_{quí}^o$) dos compostos orgânicos sólidos a 298,15 K (conjunto de dados 1 – dados de ajuste dos modelos) (continua).

Composto	Fórmula	s_{CO}^o (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	Δh_r^o (MJ.kg ⁻¹)	$ex_{quí}^o$ (MJ.kg ⁻¹)
Arginina	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	1,440	-21,471	22,270
Ácido benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	1,373	-26,427	27,380
D (+)-Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,177	-15,560	16,540
Glicine	C ₂ H ₅ NO ₂	1,379	-12,969	13,940
Guanina	C ₅ H ₅ N ₅ O	1,061	-16,539	17,808
(-)-Isoleucina	C ₆ H ₁₃ NO ₂	1,586	-27,322	27,850
(+)-Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	1,580	-14,921	15,790
(+)-Leucina	C ₆ H ₁₃ NO ₂	1,586	-27,294	27,850
Ácido málico	C ₄ H ₆ O ₅	1,199	-9,888	12,930
(+)-Manitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	1,309	-16,758	17,590
Ácido salicílico	C ₇ H ₆ O ₃	1,290	-21,885	22,940
L (-)- Sorbose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,226	-15,575	16,550
(-)-Triptofano	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	1,229	-27,550	28,480
(-)-Tirosina	C ₉ H ₁₁ NO ₃	1,181	-24,452	25,450
Uréia	CH ₄ N ₂ O	1,742	-10,519	11,470
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	0,865	-10,206	11,370
Ácido succínico	C ₄ H ₆ O ₄	1,417	-12,628	13,630
Ácido fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	1,447	-11,499	12,680
D (+)-Galactose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,140	-15,564	16,260
β-Lactose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1,128	-16,503	17,500
(+)-Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1,052	-16,481	17,550
Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1,764	-38,916	39,210
Adenina	C ₅ H ₅ N ₅	1,118	-20,569	21,770
L(±)-Alanina	C ₃ H ₇ O ₂ N	1,485	-18,162	18,960
L (+)-Ácido aspártico	C ₄ H ₇ O ₄ N	1,279	-12,035	13,100
L (+)-Asparagina	C ₄ H ₈ O ₃ N ₂	1,322	-14,599	15,600
D (-)-Ácido glutâmico	C ₅ H ₉ NO ₄	1,300	-15,249	16,270
Xantina	C ₅ H ₄ O ₂ N ₄	1,059	-14,205	15,526
Ácido Oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	1,220	-2,698	4,095
Naftalina	C ₁₀ H ₈	1,306	-40,236	41,000
Fenol	C ₆ H ₆ O	1,530	-32,450	33,243
Acetamida	C ₂ H ₅ NO	1,947	-20,057	22,290
2-Cyanoguanidine	C ₂ H ₄ N ₄	1,538	-16,413	17,527
Glicilglicina	C ₄ H ₈ O ₃ N ₂	1,438	-14,916	15,907

Tabela 4.10 - Entropia padrão (s_{CO}^o), entalpia padrão de combustão (Δh_r^o) e exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos sólidos a 298,15 K (conjunto de dados 1 – dados de ajuste dos modelos) (conclusão).

Composto	Fórmula	s_{CO}^o (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	Δh_r^o (MJ.kg ⁻¹)	ex_{qui}^o (MJ.kg ⁻¹)
Ácido úrico	C ₅ H ₄ O ₃ N ₄	1,024	-11,361	13,617
L-Prolina	C ₅ H ₉ O ₂ N	1,425	-23,697	25,778
(-)-Alanilglicina	C ₅ H ₁₀ O ₃ N ₂	1,336	-17,929	18,513
2-Metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	1,547	-39,260	41,361
Bifenil	C ₁₂ H ₁₀	1,358	-41,950	41,229
Hexametilbenzeno	C ₁₂ H ₁₈	1,888	-41,608	44,192
Benzofenona	C ₁₃ H ₁₀ O	1,346	-35,718	36,528
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	1,165	-38,418	40,455
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	1,207	-40,071	40,355
Trans-Estilbeno	C ₁₄ H ₁₂	1,393	-39,945	41,487
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	1,112	-37,676	39,914
Oxamida	C ₂ H ₄ N ₂ O ₂	1,340	-9,583	10,841
2-Piperidinona	C ₅ H ₉ NO	1,664	-29,734	30,304
Anidrido ftálico	C ₈ H ₄ O ₃	1,215	-22,009	23,190
Diphenyl ether	C ₁₂ H ₁₀ O	1,374	-35,925	36,911
(-)-Metionina	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	1,552	-22,702	23,180
Tioureia	CH ₄ N ₂ S	1,523	-19,429	19,897
(±)-Valina	C ₅ H ₁₁ NO ₂	1,199	-19,569	28,633
<i>Média</i>		1,354	-22,290	
<i>Mínimo</i>		0,865	-2,698	
<i>Máximo</i>		1,947	-41,950	

Os sinais (+), (-) e (±) classificam o composto como dextro, levo e racêmico, respectivamente.

Os termos D e L representam a configuração das moléculas de carboidratos e aminoácidos, de acordo com a Projeção de Fisher. Fonte: Domalski (1972); Zwolinski e Wilhoit (1972); Morris e Szargut (1986); Yaws (1997); Speight (2005); Green e Perry (2007).

Tabela 4.11 - Entropia padrão (s_{CO}^o), entalpia padrão de combustão (Δh_r^o) e exergia química específica ($ex_{quí}^o$) dos compostos orgânicos líquidos a 298,15 K (conjunto de dados 1 – dados de ajuste dos modelos) (continua).

Composto	Fórmula	s_{CO}^o (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	Δh_r^o (MJ.kg ⁻¹)	$ex_{quí}^o$ (MJ.kg ⁻¹)
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	2,240	-17,977	18,510
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	2,803	-5,552	6,340
Etanol	C ₂ H ₆ O	3,495	-29,677	29,470
Metanol	CH ₄ O	3,958	-22,667	22,409
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	2,663	-14,566	15,120
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	2,079	-37,225	37,449
Ácido butírico	C ₄ H ₈ O ₂	2,522	-24,791	25,150
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	3,222	-33,639	33,391
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	3,014	-30,451	33,229
Éter Dietílico	C ₄ H ₁₀ O	2,326	-36,753	36,519
Acetaldeído	C ₂ H ₄ O	3,641	-26,491	26,494
Acetona	C ₃ H ₆ O	3,423	-30,822	30,795
2-Butanona	C ₄ H ₈ O	3,316	-33,900	33,785
Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	2,925	-25,405	25,761
Álcool benzílico	C ₇ H ₈ O	2,004	-34,553	35,102
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	3,047	-36,081	35,901
1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	2,898	-40,635	40,436
2-Octanona	C ₈ H ₁₆ O	2,916	-39,397	39,253
Ácido propanóico	C ₃ H ₆ O ₂	2,579	-20,616	21,053
Anidrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	2,633	-17,702	18,280
Cicloexanona	C ₆ H ₁₀ O	2,605	-35,861	36,215
1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	2,720	-41,704	41,506
1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	3,067	-26,815	27,256
Óxido de etileno	C ₂ H ₄ O	3,494	-29,650	29,123
Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	2,938	-38,925	38,761
1-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	2,755	-39,911	39,762
1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	2,813	-38,988	38,796
Pentano	C ₅ H ₁₂	3,642	-48,642	47,983
Benzeno	C ₆ H ₆	2,220	-41,844	42,228
Cicloexeno	C ₆ H ₁₀	2,613	-45,683	45,575
Cicloexano	C ₆ H ₁₂	2,429	-46,586	46,399
Hexano	C ₆ H ₁₄	3,437	-48,318	47,747
Tolueno	C ₇ H ₈	2,399	-42,445	42,665
Indano	C ₉ H ₁₀	1,983	-40,295	42,510

Tabela 4.11 - Entropia padrão (s_{CO}^o), entalpia padrão de combustão (Δh_r^o) e exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos líquidos a 298,15 K (conjunto de dados 1 – dados de ajuste dos modelos) (continuação).

Composto	Fórmula	s_{CO}^o (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	Δh_r^o (MJ.kg ⁻¹)	ex_{qui}^o (MJ.kg ⁻¹)
Estireno	C ₈ H ₈	2,282	-42,205	42,525
1,2-Xileno	C ₈ H ₁₀	2,322	-42,881	43,074
1,3-Xileno	C ₈ H ₁₀	2,376	-42,893	43,049
1,4-Xileno	C ₈ H ₁₀	2,331	-42,893	43,072
Etilcicloexano	C ₈ H ₁₆	2,504	-46,548	46,341
Indeno	C ₉ H ₈	1,854	-39,767	41,790
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	2,991	-47,647	47,209
n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	2,931	-44,167	47,196
1,1-Difeniletano	C ₁₄ H ₁₄	1,843	-39,777	42,060
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	2,913	-46,931	46,601
Ciclopenteno	C ₅ H ₈	2,956	-45,742	45,572
1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3,030	-47,210	46,830
2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	3,340	-48,230	47,720
1,1-Dimetil-cicloexano	C ₈ H ₁₆	2,382	-46,490	46,318
Propilbenzeno	C ₉ H ₁₂	2,395	-43,422	43,656
1,2,3-Trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	2,228	-43,254	43,401
1,2,4-Trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	2,365	-43,227	43,358
2,2,4-Trimetilpentano	C ₉ H ₁₂	2,872	-47,818	42,564
2,3,3-Trimetilpentano	C ₉ H ₁₂	3,211	-50,366	42,595
Etilciclopentano	C ₇ H ₁₄	2,851	-46,775	46,462
Quinolina	C ₉ H ₇ N	1,682	-35,182	37,123
Piridina	C ₅ H ₅ N	2,249	-35,179	35,692
Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	3,647	-30,384	30,730
Aniline	C ₆ H ₇ N	2,056	-36,437	36,912
Hidrazina	H ₄ N ₂	3,782	-19,418	19,414
Isopropilamina	C ₃ H ₉ N	3,694	-39,837	39,347
Metilamina	CH ₅ N	4,837	-34,943	33,377
Dimetilamina	C ₂ H ₇ N	4,044	-39,234	38,090
Propilamina	C ₃ H ₉ N	3,848	-39,982	39,511
Trimetilamina	C ₃ H ₉ N	3,528	-41,334	40,476
Tiofeno	C ₄ H ₄ S	2,154	-29,993	33,802
Tiofenol	C ₆ H ₆ S	2,023	-35,264	35,520
1-Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	3,061	-32,769	38,091
1-Decanotiol	C ₁₀ H ₂₂ S	2,731	-40,731	42,278
Sulfeto de dietila	C ₄ H ₁₀ S	2,986	-35,274	38,242

Tabela 4.11 - Entropia padrão (s_{CO}^o), entalpia padrão de combustão (Δh_r^o) e exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos líquidos a 298,15 K (conjunto de dados 1 – dados de ajuste dos modelos) (conclusão).

Composto	Fórmula	s_{CO}^o (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	Δh_r^o (MJ.kg ⁻¹)	ex_{qui}^o (MJ.kg ⁻¹)
1,2-Etanoditiol	C ₂ H ₆ S ₂	2,499	-23,105	29,247
Etanotiol	C ₂ H ₆ S	3,332	-34,981	34,328
1-Propanotiol	C ₃ H ₈ S	3,185	-30,789	36,614
2-Propanotiol	C ₃ H ₈ S	3,066	-30,721	36,582
Metiltioetano	C ₃ H ₈ S	3,140	-30,973	36,663
Metanotiol	CH ₄ S	3,518	-31,618	30,855
Tietano	C ₃ H ₆ S	2,494	-35,946	35,327
Thiane	C ₃ H ₁₀ S	2,135	-38,096	38,207
1-Pentanotiol	C ₅ H ₁₂ S	2,979 (±0,006)	-39,685	39,313
2-Metil-2-butanotiol	C ₅ H ₁₂ S	2,784	-39,559	39,352
Dimetilsulfóxido	C ₂ H ₆ OS	2,410	-19,803	26,125
<i>Média</i>		2,833	-36,301	
<i>Mínimo</i>		1,682	-14,566	
<i>Máximo</i>		4,837	-50,366	

Fonte: Finke et al. (1952); Scott et al. (1953, 1962); Domalski (1972); Zwolinski e Wilhoit (1972); Morris e Szargut (1986); Yaws (1997); Speight (2005); Green e Perry (2007).

Tabela 4.12 - Exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos sólidos considerados na etapa de validação da correlação de exergia química (conjunto de dados 2).

Composto	Fórmula	ex_{qui}^o * (MJ.kg ⁻¹)
Serina	C ₃ H ₇ NO ₃	14,783
Prolina	C ₅ H ₉ NO ₂	24,856
1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	43,285
Ácido 4-hidroxibenzoico	C ₇ H ₆ O ₃	22,948
Metionina (-)	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	23,175
Treonine	C ₄ H ₉ NO ₃	18,446
Glutamine	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	18,553
D-Maltose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	16,991
Histidina	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	22,629
Lisina	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	26,541
Fenilalanina	C ₉ H ₁₁ NO ₂	29,021
Taurina	C ₂ H ₇ NO ₃ S	13,588
2,3-Benz[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	40,127
2-Cianoguanidina	C ₂ H ₄ N ₄	17,527
p-Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	26,944
Dimetil sulfona	C ₂ H ₆ O ₂ S	19,546
1,4-Difenil-1,4-butanodiona	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	34,534
Hexametenotetramina	C ₆ H ₁₂ N ₄	30,776
1,2-Ácido ftálico	C ₈ H ₆ O ₄	20,507
Piperazina	C ₄ H ₁₀ N ₂	35,554
Melamina	C ₃ H ₆ N ₆	16,855
Trifenilamina	C ₁₈ H ₁₅ N	39,378
Trifenilmetanol	C ₁₉ H ₁₆ O	38,254

*Os valores de exergia química foram calculados usando dados de energia de Gibbs de formação obtidos da literatura, conforme o método proposto por Morris e Szargut (1986) (Equação 2.7). Fonte: Speight (2005); Mady e Junior (2013).

Tabela 4.13 - Exergia química específica (ex_{qui}^o) dos compostos orgânicos líquidos considerados na etapa de validação da correlação de exergia química (conjunto de dados 2).

Composto	Fórmula	ex_{qui}^o * (MJ.kg ⁻¹)
Thiofenol	C ₆ H ₆ S	35,520
Ácido tiolático	C ₃ H ₆ O ₂ S	20,809
2-Metil-2-butanol	C ₅ H ₁₂ O	37,376
Metil-hidrazina	CH ₆ N ₂	28,199
2-Metilpiridina	C ₆ H ₇ N	37,098
Metil-tiobutano	C ₅ H ₁₂ S	39,291
n-Ditiobutano	C ₈ H ₁₈ S	41,347
3-Metilpiridina	C ₆ H ₇ N	37,608
N-etilanilina	C ₈ H ₁₁ N	39,361
1-Isopropyl-4-methylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	43,768
Diphenylmethane	C ₁₃ H ₁₂	41,769
Propionitrile	C ₃ H ₅ N	34,689
Acetophenone	C ₈ H ₈ O	35,053
Thiophenol	C ₆ H ₆ S	35,520
Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	33,844
1,3,5-Cycloheptatriene	C ₇ H ₈	44,057
1,3,5,7-Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	44,025
Cyclopentanethiol	C ₅ H ₁₀ S	38,046
Cyclopentanol	C ₅ H ₁₀ O	36,061
cis-Decahydronaphtalene	C ₁₀ H ₁₈	45,544
1,1-Dimethylhidrazine	C ₂ H ₈ N ₂	32,819
1-Aminobutano	C ₄ H ₁₁ N	39,080
Ácido pirúvico	C ₃ H ₄ O ₃	14,144

*Os valores de exergia química foram calculados usando dados de energia de Gibbs de formação obtidos da literatura, conforme o método proposto por Morris e Szargut (1986) (Equação 2.7). Fonte: Speight (2005); Mady e Junior (2013).

4.2.2. Modelos empíricos lineares para estimativa de entalpia de combustão e entropia padrão de compostos orgânicos puros

Modelos empíricos para estimativa de entalpia padrão de combustão e entropia padrão de compostos orgânicos puros foram desenvolvidos por regressão linear múltipla. Nesse processo, diversas combinações de variáveis foram testadas com expoentes inteiros variando de -1 a 2, e mantendo termos significativos ($valor-p < 0,05$).

A correlação proposta por Channiwala e Parikh (2002) para estimar o poder calorífico superior (PCS) dos combustíveis (por exemplo, gases, líquidos, carvão, material de biomassa, combustíveis derivados de resíduos) foi usada no modelo de exergia química proposto por

Song et al. (2012). No entanto, esta correlação é válida somente para uma faixa estrita de composição elementar, que difere dos teores apresentados para alguns compostos orgânicos puros de relevância biotecnológica, especialmente para os elementos N e O ($0\% \leq N \leq 5,6\%$ e $0\% \leq O \leq 50\%$). Portanto, novas correlações unificadas válidas para sólidos e líquidos foram propostas para entalpia padrão de predição de combustão a partir da composição elementar e massa molecular de compostos puros. O ajuste dos parâmetros das correlações unificadas foi feito usando os 132 pontos de dados para compostos sólidos e líquidos puros (conjunto de dados 1 completo).

Para a entropia padrão, três correlações foram avaliadas, considerando a influência do estado de agregação da matéria nesta propriedade: i) para compostos orgânicos sólidos ($s_{CO,S}^o$); ii) para compostos orgânicos líquidos ($s_{CO,L}^o$) e iii) para compostos orgânicos sólidos e líquidos ($s_{CO,SL}^o$). Os valores dos parâmetros para os modelos empíricos $S_{CO,S}^o$ foram estimados a partir de dados do subgrupo de compostos sólidos e $s_{CO,L}^o$ de compostos líquidos. Para os modelos $s_{CO,SL}^o$, os parâmetros foram estimados a partir da combinação de conjuntos de dados de compostos sólidos e líquidos.

Song et al. (2012) propuseram correlações expressas em função da composição elementar para estimar a entropia padrão de matéria orgânica. No entanto, o desempenho preditivo das correlações propostas foi razoável ($0,6 < R^2 < 0,7$). Na expectativa de aprimorar os resultados obtidos por Song et al. (2012), neste trabalho, foi considerado também o efeito da massa molecular dos compostos, termos cruzados representando o produto entre as variáveis independentes, bem como termos contendo variáveis independentes inversas ($1/x$). Este critério também foi estabelecido para a entalpia padrão de combustão.

A análise estatística da regressão foi realizada empregando-se *software* comercial, considerando um nível de significância de $p < 0,05$. O desempenho das correlações de entropia e entalpia de combustão padrão foi avaliado pela análise do módulo do erro relativo médio (*ERM*) (Equação 4.29), viés médio (*VM*) (Equação 4.30) e coeficiente de determinação (R^2) (Equação 4.31).

$$ERM = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{pred} - Y_{lit}}{Y_{lit}} \right| \right) \times 100 \quad (4.29)$$

$$VM = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{Y_{pred} - Y_{lit}}{Y_{lit}} \right) \times 100 \quad (4.30)$$

$$R^2 = 1 - \left(\sum_{i=1}^N \frac{(Y_{lit} - Y_{pred})^2}{(Y_{lit} - \bar{Y})^2} \right) \quad (4.31)$$

em que Y_{pred} e Y_{lit} representam os valores preditos e da literatura, respectivamente. \bar{Y} é o valor médio da literatura.

4.2.3. Modelo híbrido de exergia química específica para compostos orgânicos puros

Os modelos híbridos para estimativa de exergia química específica baseados na Equação 4.28 foram avaliadas usando os parâmetros ERM , VM e R^2 , conforme as Equações 4.29 - 4.31. O desempenho da predição foi realizado em duas etapas: primeiramente, com base nos valores da literatura dos 132 pontos de dados (conjunto de dados 1) (Tabelas 4.10 e 4.11); e finalmente os modelos foram validados utilizando-se os 46 pontos de dados (Tabelas 4.12 e 4.13).

Conforme apresentado na Seção 2.1.2, a exergia química padrão (ex_{qui}^o) de compostos orgânicos pode ser determinada conhecendo o valor da energia de Gibbs de formação (Δg_f^o) da substância avaliada e a exergia química padrão dos elementos que a compõe ($ex_{qui,el}^o$) (MORRIS; SZARGUT, 1986) (Equação 2.7). Assim, considerando a indisponibilidade de dados, a Equação 2.7 foi utilizada para obter valores confiáveis de exergia química, necessários para a análise comparativa entre os dados preditos e os reportados na literatura. Os valores de Δg_f^o foram obtidos na literatura (SPEIGHT, 2005; MADY; JUNIOR, 2013).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Entalpia de combustão e entropia padrão de compostos orgânicos puros

Os dados do desempenho estatístico de predição de entalpia padrão de combustão e entropia padrão para os modelos empíricos selecionados são apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15, respectivamente. Duas correlações foram propostas para a entalpia padrão de combustão uma baseada na composição elementar (Equação 4.32), e outra incorporando a massa molecular (Equação 4.33) (Tabela 4.14). Ambas as correlações apresentaram bom desempenho estatístico

(Tabela 4.14). Portanto, foi possível alcançar resultados satisfatórios com correlações mais simples sem considerar a massa molecular. No entanto, esta variável independente mostrou relevância na predição de entropia padrão dos compostos, possibilitando aumento significativo nos valores de R^2 e ERM menores (Tabela 4.15). Apesar da superestimação da entropia padrão (valor de VM positivo) em todas as correlações, tais desvios são inferiores a 1,63% para os modelos dependentes do estado físico dos compostos, sólido ou líquido ($s_{CO,S}^o$ e $s_{CO,L}^o$), e 4,10% para os modelos unificados ($s_{CO,SL}^o$) (Tabela 4.15). Embora a correlação unificada representada pela Equação 4.39 tenha demonstrado melhor conformidade entre os valores preditos e reais, seu ERM é significativamente maior do que as correlações desenvolvidas para compostos exclusivamente sólidos ou líquidos (Tabela 4.15). Uma vez que o objetivo principal do trabalho é a exergia química específica, o efeito da correlação unificada (Equação 4.39) na estimativa do conteúdo exergético foi examinado.

Tabela 4.14 - Correlações de entalpia de combustão padrão (Δh_r^o) para compostos orgânicos puros sólidos e líquidos e seus respectivos parâmetros de desempenho estatístico.

Eq.	Correlação (MJ.kg ⁻¹)	ERM (%)	VM (%)	R^2 (%)
(4.32)	$\Delta h_r^o = -0,3459[C] - 1,2186[H] + 0,1321[O] - 0,1259[S]$	3,69	0,02	98,04
(4.33)	$\Delta h_r^o = -0,3469[C] - 1,0779[H] + 0,1738[O] - 0,1111[S]$ $- \frac{149,9077}{[MM]} - 0,0002[O][MM]$	3,42	0,38	99,79

Os parâmetros determinados para os modelos empíricos foram calculados a partir dos compostos sólidos e líquidos descritos nas Tabelas 4.10 e 4.11. Os termos [C], [H], [O], [N] e [S] representam a composição elementar de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente, em % em massa. [MM] refere-se a massa molecular dos compostos, em kg.kmol⁻¹. em que $0,00\% \leq C \leq 95,02\%$, $2,24\% \leq H \leq 16,76\%$, $0,00\% \leq O \leq 71,08\%$, $0,00\% \leq N \leq 87,42\%$, $0,00\% \leq S \leq 68,08$. ERM : erro relativo médio. VM : viés médio. R^2 : coeficiente de determinação.

Tabela 4.15 - Modelos empíricos de entropia padrão para compostos sólidos ($s_{CO,S}^o$), líquidos ($s_{CO,L}^o$) e sólidos e líquidos ($s_{CO,SL}^o$) e seus respectivos parâmetros estatísticos de desempenho.

Eq.	Correlação (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ERM (%)	VM (%)	R ² (%)
(4.34)	<i>Para compostos orgânicos sólidos, com base apenas na composição elementar:</i> $s_{CO,S}^o = 0,0131[C] + 0,3156 \frac{[H]^2}{[C]} + 0,0086[O] + 0,0107[N] + 0,0002[S]^2$	9,60	1,33	48,11
(4.35)	<i>Para compostos orgânicos sólidos, com base na composição elementar e massa molecular:</i> $s_{CO,S}^o = 0,0036[C] + 0,0090[O] + 0,0088[N] + 0,0119[S] + \frac{47,8981}{[MM]} + 0,0012[C][H]$	6,21	0,63	77,86
(4.36)	<i>Para compostos orgânicos líquidos, com base apenas na composição elementar:</i> $s_{CO,L}^o = 0,0109[C] + 0,1384[H] + 0,0264[O] + 0,0325[N] + 0,0234[S]$	9,73	1,63	61,97
(4.37)	<i>Para compostos orgânicos líquidos, com base na composição elementar e massa molecular:</i> $s_{CO,L}^o = 0,0065[C] + 0,1163[H] + 0,0099[O] + 0,0002[N] + 0,0133[S] + \frac{68,4198}{[MM]}$	7,61	0,88	78,12
(4.38)	<i>Para compostos orgânicos sólidos e líquidos, com base apenas na composição elementar:</i> $s_{CO,SL}^o = 0,2173[H] + 0,0062[O] + 0,0079[N] + 0,0175[S]$	19,40	4,10	64,12
(4.39)	<i>Para compostos orgânicos sólidos e líquidos, com base na composição elementar e massa molecular:</i> $s_{CO,SL}^o = 0,0027[C] + 0,1222[H] - 0,0064[N] + 0,0090[S] + \frac{90,9539}{[MM]}$	12,47	3,16	86,92

Os parâmetros determinados para os modelos empíricos $s_{CO,S}^o$ foram calculados a partir do conjunto de dados do subgrupo de compostos sólidos (Tabela 4.10) e $s_{CO,L}^o$ do subgrupo de compostos líquidos (Tabela 4.11). Para os modelos $s_{CO,SL}^o$, os parâmetros foram calculados a partir da combinação do conjunto de dados de compostos sólidos e líquidos descritos nas Tabelas 4.10 e 4.11. Os termos [C], [H], [O], [N] e [S] representam a composição elementar de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, respectivamente, em % em massa. [MM] refere-se a massa molecular do composto, em g.mol⁻¹. *ERM*: erro relativo médio. *VM*: viés médio. *R²*: coeficiente de determinação.

4.3.2. Exergia química específica de compostos orgânicos puros

Os modelos híbridos de exergia química específica obtidos a partir da substituição dos modelos empíricos (Equação 4.32 para ΔH_r^o e Equações 4.34 – 4.39 para s_{CO}^o) na Equação 4.28, juntamente com os dados de exergia química padrão e entropia padrão (Tabela 4.9) estão listados na Tabela 4.16.

A descrição do desempenho estatístico do modelo para compostos sólidos (ExS_1 e ExS_2), líquidos (ExL_1 e ExL_2) e sólidos e líquidos ($ExSL_1$ e $ExSL_2$) está resumida na Tabela 4.17.

Considerando o conjunto de dados 1, os resultados estatísticos para os modelos ExS_1 e ExS_2 foram semelhantes, conforme mostrado na Tabela 4.17. Conclusões semelhantes também foram verificadas para os compostos líquidos (ExL) e o conjunto de dados combinado ($ExSL$) em ambas as abordagens. Portanto, a contribuição benéfica da massa molecular observada para a estimativa da entropia padrão (Tabela 4.15) não produz melhorias significativas no desempenho dos modelos de exergia química, indicando uma influência significativa da entalpia padrão de combustão sobre a estimativa da propriedade.

A análise comparativa entre os conjuntos de dados 1 e 2 indica resultados semelhantes para compostos sólidos, com base no desempenho estatístico apresentado na Tabela 4.17. Porém, para os compostos líquidos as correlações ExL_1 e ExL_2 apresentaram qualidade de predição inferior para o conjunto de dados 2, principalmente devido à subestimação dos valores preditos (valores de VM negativos).

A exergia química do conjunto de dados completo (modelos $ExSL_1$ e $ExSL_2$) foi prevista com precisão, conforme mostrado na Tabela 4.17. Além disso, os valores de ERM desses modelos foram inferiores a 2,50% para o conjunto 1 e 2,70% para o conjunto 2 (Tabela 4.17).

Tabela 4.16 - Modelos híbridos de exergia química específica para compostos sólidos ($ex_{qui,S}^o$), líquidos ($ex_{qui,L}^o$) e sólidos e líquidos ($ex_{qui,SL}^o$) resultantes das correlações empíricas de entalpia de combustão padrão dada pela Equação 4.32 e Equações 4.34 – 4.39 de entropia padrão.

Equação de entropia	Modelo de exergia química		Eq.
	Modelo	Equação do modelo (kJ.kg ⁻¹)	
(4.34)	ExS ₁	<i>Para compostos orgânicos sólidos:</i> $ex_{qui,S}^o = 357,4509[C] + 1165,4413[H] - 94,0870([H]^2/[C]) - 114,3323[O] + 17,5123[N] + 225,6660[S] - 0,0697[S]^2$	(4.40)
(4.35)	ExS ₂	<i>Para compostos orgânicos sólidos:</i> $ex_{qui,S}^o = 360,2696[C] + 1165,4413[H] - 114,4617[O] + 18,0544[N] + 222,1241[S] - 14280,8184/[MM] - 0,3689[C][H]$	(4.41)
(4.36)	ExL ₁	<i>Para compostos orgânicos líquidos:</i> $ex_{qui,L}^o = 358,0983[C] + 1124,1650[H] - 119,6335[O] + 10,9897[N] + 218,6864[S]$	(4.42)
(4.37)	ExL ₂	<i>Para compostos orgânicos líquidos:</i> $ex_{qui,L}^o = 359,4054[C] + 1130,7789[H] - 114,7215[O] + (20,6914 - 0,0678[C])[N] + 221,6936[S] - 20399,3742/MM$	(4.43)
(4.38)	ExSL ₁	<i>Para compostos orgânicos sólidos e líquidos:</i> $ex_{qui,SL}^o = 361,3537[C] + 1100,6547[H] - 113,6193[O] + 18,3479[N] + 220,4570[S]$	(4.44)
(4.39)	ExSL ₂	<i>Para compostos orgânicos sólidos e líquidos:</i> $ex_{qui,SL}^o = 360,5516[C] + 1129,0071[H] - 111,7717[O] + 22,6043[N] + 222,9941[S] - 27117,9187/[MM]$	(4.45)

Os subscritos 1 e 2 descritos na nomeação dos modelos referem-se às abordagens usando apenas a composição elementar e informações adicionais de massa molecular, respectivamente.

Tabela 4.17 - Parâmetros estatísticos de desempenho dos modelos híbridos propostos para a exergia química específica obtidos considerando-se os conjuntos de dados 1 e 2.

Modelo	Conjunto de dados 1			Conjunto de dados 2		
	<i>ERM</i> (%)	<i>VM</i> (%)	R^2 (%)	<i>ERM</i> (%)	<i>VM</i> (%)	R^2 (%)
ExS ₁	3,02	-0,05	99,45	2,55	0,08	98,99
ExS ₂	3,03	-0,09	99,45	2,53	0,13	99,01
ExL ₁	2,14	-0,28	99,93	3,02	-1,32	96,88
ExL ₂	2,14	-0,22	99,93	3,00	-1,17	96,94
ExSL ₁	2,30	-0,17	99,41	2,59	-0,68	98,75
ExSL ₂	2,48	-0,23	99,36	2,69	-0,54	98,71

ERM: erro relativo médio. *VM*: viés médio. R^2 : coeficiente de determinação. Os subscritos 1 e 2 descritos na nomenclatura dos modelos referem-se às abordagens usando apenas a composição elementar e informações adicionais de massa molecular, respectivamente. Os parâmetros estatísticos determinados para os modelos ExS foram calculados a partir do conjunto de dados do subgrupo de compostos sólidos e ExL do subgrupo de compostos líquidos (Tabelas 4.10 e 4.11). Para ExSL, os parâmetros foram calculados a partir da combinação de compostos sólidos e líquidos.

Uma comparação gráfica entre os valores de exergia química preditos para compostos exclusivamente sólidos (modelo ExS₁ - abscissa) e compostos sólidos e líquidos combinados (modelo ExSL₁ - ordenada) é apresentada na Figura 4.4a. O coeficiente de determinação próximo a 1 indica uma forte relação linear entre a correlação unificada e a correlação desenvolvida a partir de compostos exclusivamente sólidos. Portanto, a correlação unificada pode ser usada para estimar a propriedade de compostos sólidos sem redução significativa na precisão da estimativa.

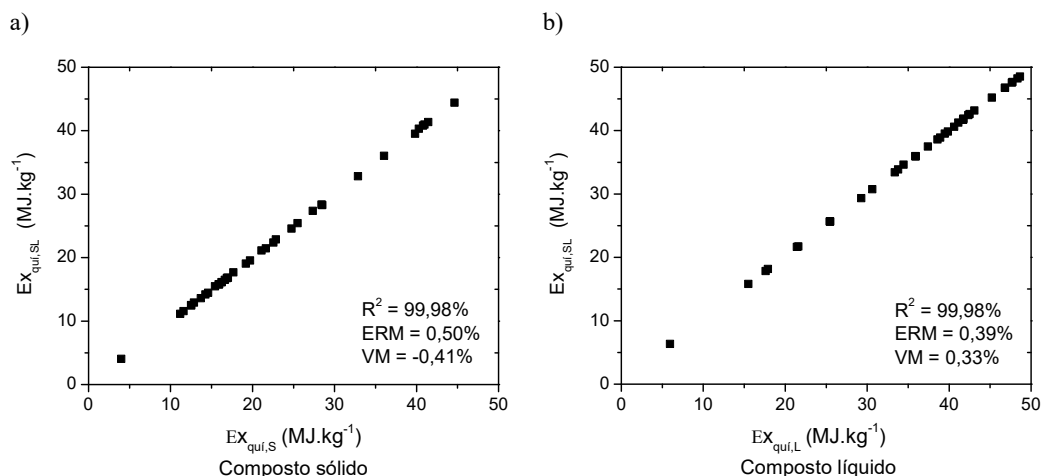


Figura 4.4 - Comparação entre os valores de exergia química preditos usando modelos segregados para compostos orgânicos puros (a) sólidos (ExS₁ - abscissa) e (b) líquidos (ExL₁ - abscissa) e os valores preditos a partir do modelo unificado ExSL₁ (ordenada). *ERM*: erro relativo médio. *VM*: viés médio. R^2 : coeficiente de determinação.

Ainda na Figura 4.4b é apresentada uma comparação entre a exergia química predita pelos modelos ExL_1 e $ExSL_1$. Testes adicionais indicaram que o modelo $ExSL_2$ também apresenta uma forte relação linear com as correlações específicas ao estado físico do composto, ExL e ExS . Assim, constata-se que os valores preditos pelas correlações unificadas ($ExSL$) são próximos aos obtidos pelas correlações segregadas e, portanto, podem ser utilizadas de forma confiável para estimar tanto compostos sólidos quanto líquidos.

Para comparar o desempenho de predição dos modelos unificados ($ExSL_1$ e $ExSL_2$), os valores de exergia química específica preditos e obtidos da literatura são apresentados graficamente nas Figuras 4.5a e 4.5c, para o conjunto de dados 1, e nas Figuras 4.5b e 4.5d, para o conjunto de dados 2.

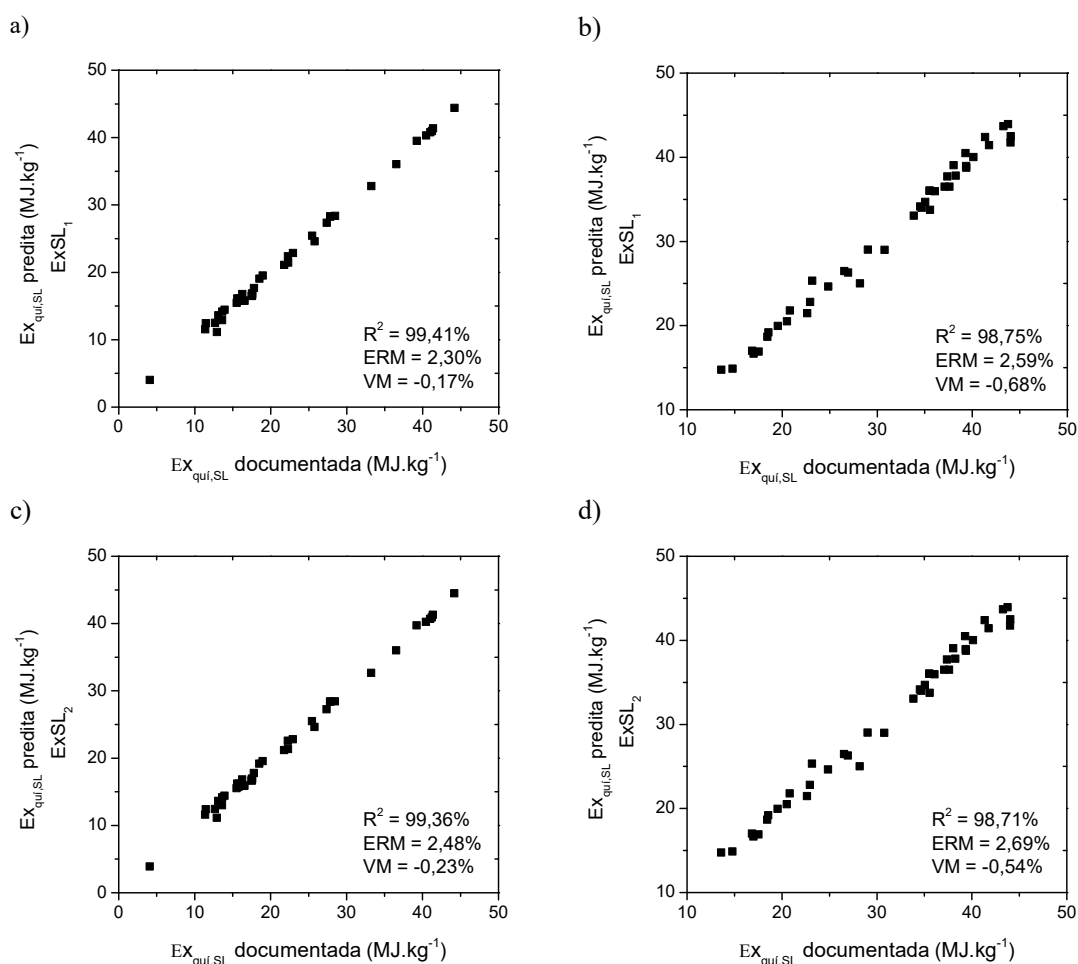


Figura 4.5 - Gráficos comparativos entre dados de exergia química documentados na literatura e os valores preditos pelo modelo $ExSL_1$ para o conjunto de dados 1 (a) e conjunto de dados 2 (b), assim como usando o modelo $ExSL_2$ para o conjunto de dados 1 (c) e conjunto de dados 2 (d). *ERM*: erro relativo médio. *VM*: viés médio. R^2 : coeficiente de determinação.

Em síntese, verifica-se que a exergia química específica de compostos sólidos e líquidos pode ser estimada por um modelo híbrido unificado, facilitando o cálculo do conteúdo exergético. Além disso, o modelo ExSL₁ é recomendado para o cálculo da propriedade em trabalhos futuros, uma vez que requer apenas da composição elementar dos compostos, eliminando a necessidade de dados adicionais de massa molecular do modelo ExSL₂.

4.3.3. Aplicação do modelo híbrido unificado para estimar a exergia química específica de macromoléculas

Neste estudo, a aplicabilidade do modelo ExSL₁ foi examinada para a estimativa de exergia química específica para diferentes macromoléculas. Estas foram: óleo de alga (C₆₉H₉₈O₆), óleo vegetal (75% de C, 12% de H e 13% de O), celulose ([C₆H₁₀O₅]_n), hemicelulose ([C₅H₁₀O₅]_n), lignina (C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}), lignina degradada (C₁₁H₁₂O₄), proteína de batata-doce (45% de C, 7% de H, 34% de O, 13% de N e 1% de S) e isolado proteico de farelo de arroz (45% de C, 8% de H, 32% de O, 14% de N e 1% de S). Estes compostos não foram adicionados ao conjunto de dados na etapa de ajuste devido à carência de dados. A composição elementar das proteínas foi estimada com base nos teores dos aminoácidos constituintes publicados por Mu et al. (2009) e Silva (2012). Esta estimativa, que é incomum para a predição de exergia química de proteínas em trabalhos da literatura, pode ser uma estratégia útil, uma vez que dados de análise elementar de proteínas não são comumente publicados (SILVA et al., 2020). Por outro lado, os aminogramas são uma prática comum entre os estudo de proteínas. Os dados de composição para os demais compostos foi obtida da literatura (PTASINSKI; PRINS; PIERIK, 2007; SORGÜVEN; ÖZILGEN, 2010; OFORI-BOATENG; LEE, 2014b).

A análise comparativa entre os resultados preditos pelo modelo ExSL₁ (coluna 2) e os calculados neste estudo usando metodologias comumente adotadas na literatura para as macromoléculas é apresentada Tabela 4.18 (colunas 3 e 4). Os critérios considerados para o cálculo dos parâmetros dos modelos da literatura são descritos na Tabela 4.19.

O conteúdo exergético de lipídios é comumente estimado utilizando correlações formalmente limitadas à combustíveis líquidos, com base no seu poder calorífico (Tabela 2.1). As principais limitações destas metodologias são a restrição do uso para compostos líquidos e a necessidade de dados do poder calorífico, que em alguns casos deve ser medido experimentalmente ou estimado. A exergia química de diferentes lipídios foi estimada pelo modelo ExSL₁, como também pelos modelos sugeridos por Bösch, Modarresi e Friedl (2012) e

Sorgüven e Özilgen (2010) – respectivamente nomeados como modelo da Literatura A e B na Tabela 4.18. Para os lipídios de algas, os valores da propriedade foram semelhantes para as 3 abordagens consideradas, conforme mostra a Tabela 4.18. Quanto ao óleo vegetal, a estimativa obtida pelo modelo ExSL₁ apresentou uma diferença de 0,57% quando comparado ao modelo sugerido por Bösch, Modarresi e Friedl (2012).

O modelo baseado em correlações entre exergia química e PCI utilizado por Bösch, Modarresi e Friedl (2012) e a correlação derivada das relações de energia de Gibbs sugerida por Ojeda, Sánchez e Kafarov (2011), foram recentemente utilizados para a estimativa de exergia química de polissacarídeos e lignina (LYTHCKE-JØRGENSEN; HAGLIND; CLAUSEN, 2014; LIU et al., 2017; XIAO et al., 2019). Ambos os modelos foram usados como parâmetros de desempenho do modelo ExSL₁ para celulose, hemicelulose, lignina e lignina degradada. Os resultados foram próximos para a lignina e lignina degradada, com diferença inferior a 2% entre a estimativa obtida pelo modelo proposto e os modelos da literatura. Para a celulose e hemicelulose, essa diferença também foi muito semelhante à correlação sugerida por Ojeda, Sánchez e Kafarov (2011) (~2%) e ligeiramente diferente para o modelo sugerido por Bösch, Modarresi e Friedl (2012) (8% para a celulose e 6% para hemicelulose).

A exergia química de proteínas foi estimada por Bösch, Modarresi e Friedl (2012), Zisopoulos et al. (2015) e Sorgüven e Özilgen (2012) (Tabela 2.1), sendo os conteúdos exergéticos determinados nesses trabalhos iguais a 24,50, 22,61 e 25,35 MJ kg⁻¹, respectivamente (Tabela 4.18). Zisopoulos et al. (2015) e Bösch, Modarresi e Friedl (2012) não apresentaram a informação composicional que originou estes resultados e Sorgüven e Özilgen (2012) consideraram as proteínas como um polímero de alanina. A principal limitação da abordagem adotada por Sorgüven e Özilgen (2012) é que o conteúdo exergético da proteína pode variar entre 13,19 e 29,02 MJ.kg⁻¹, dependendo do aminoácido considerado – faixa estimada com base nos valores de exergia química apresentados por Mady e Junior, 2013 para 18 dos 22 aminoácidos que formam as proteínas encontradas na natureza. Considerando o modelo ExSL₁, as proteínas da batata-doce e farelo de arroz apresentaram conteúdos exergéticos iguais a 21,44 e 21,49 MJ.kg⁻¹, respectivamente. No entanto, considerando a proteína da batata-doce como um polímero de ácido aspártico (principal aminoácido da proteína), sua exergia química específica corresponde a 13,19 MJ.kg⁻¹ (MADY; JUNIOR, 2013). Da mesma forma, a exergia química do farelo de arroz corresponde a 16,31 MJ.kg⁻¹, considerando o ácido glutâmico como constituinte (Mady e Oliveira, 2013). Estudos recentes têm utilizado a metodologia adotada por Bösch, Modarresi e Friedl (2012) para estimar a

exergia química de proteínas (LYTHCKE-JØRGENSEN; HAGLIND; CLAUSEN, 2014; LIU et al., 2017; XIAO et al., 2019). Assim, o conteúdo exergético das proteínas foi calculado com base no PCI, conforme sugerido por Bösch, Modarresi e Friedl (2012), resultando em valores de 21,75 e 21,17 MJ.kg⁻¹ para as proteínas da batata-doce e farelo de arroz, respectivamente. Esses valores são ligeiramente diferentes dos obtidos pelo modelo ExSL₁ (inferior a 1,5%) (Tabela 4.18), incentivando o seu uso alternativo por evitar inconvenientes relacionados às estimativas dos parâmetros PCI e fator β dos compostos.

Tabela 4.18 - Valores de exergia química específica preditos usando a correlação ExSL₁ e modelos comumente empregados na literatura para macromoléculas (compostos diferentes dos considerados nas etapas de ajuste e validação).

Composto	ExSL ₁ (MJ.kg ⁻¹)	Modelos da literatura (MJ.kg ⁻¹)	
		(A)*	(B)**
<i>Lipídios</i>			
Óleo de algas (C ₆₉ H ₉₈ O ₆)	38,81	38,93	38,70 ^a
Óleo vegetal	38,66	38,88	(-)
Celulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	17,30	18,86	17,01 ^b
Hemicelulose (C ₃ H ₁₀ O ₅) _n	15,79	16,77	15,51 ^b
Lignina (C _{7,3} H _{13,9} O _{1,3})	36,52	37,23	36,54 ^b
Lignina degradada (C ₁₁ H ₁₂ O ₄)	25,83	26,40	25,51 ^b
<i>Proteína</i>			
Batata-doce	21,44	21,75	13,19 ^c
Farelo de arroz	21,49	21,17	16,31 ^c

(-) Não calculado devido à falta de dados de massa molecular para o composto.

*Calculado com base no PCI dos compostos, conforme sugerido por Bösch et al. (2012). Valores calculados considerando a composição química estabelecida no presente trabalho.

**Calculado utilizando diferentes metodologias, considerando a composição química estabelecida neste trabalho.

^aCalculado com base no PCI, conforme sugerido por Sorguven and Ozilgen (2010).

^bCalculado com base na relação de energia de Gibbs, conforme sugerido por Ojeda, Sánchez e Kafarov (2011).

^cCalculado com base no modelo de Morris and Szargut (1986) e assumindo que as proteínas são constituídas exclusivamente pelo aminoácido majoritário.

Tabela 4.19 - Valores de PCI e fator β utilizados para a estimativa da exergia química das macromoléculas com base em modelos comumente empregados na literatura.

Composto	PCI	β	Composto	PCI	β
Óleo de algas ($C_{69}H_{98}O_6$)	36,56	1,06	Lignina ($C_8H_8O_3$)	23,87	1,07
Óleo vegetal	36,20	1,07	Lignina degradada ($C_{11}H_{12}O_4$)	24,55	1,08
Celulose ($C_6H_{10}O_5$) _n	16,38	1,15	Proteína de batata- doce	19,77	1,10
Hemicelulose ($C_5H_{10}O_5$) _n	14,90	1,13	Proteína de farelo de arroz	19,83	1,10
Lignina ($C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$)	34,21	1,09			

PCI: poder calorífico inferior.

4.4. CONCLUSÕES

Considerando os diferentes modelos desenvolvidos, o modelo unificado ExSL₁ é recomendado para a estimativa de exergia química de biocompostos puros devido à sua simplicidade e qualidade preditiva, com valores de R^2 , ERM e VM de 99,41%, 2,30% e -0,17%, respectivamente. Portanto, dentro dos intervalos estabelecidos de C, H, O, N e S ($0,00\% \leq C \leq 95,02\%$, $2,24\% \leq H \leq 16,76\%$, $0,00\% \leq O \leq 71,08\%$, $0,00\% \leq N \leq 87,42\%$, $0,00\% \leq S \leq 68,08$), a exergia química de compostos sólidos e líquidos pode ser prevista exclusivamente com base na composição elementar, utilizando um modelo híbrido simples que pode ser facilmente incorporado em softwares para o cálculo dessa propriedade. A comparação com dados de exergia química da literatura também sugere a aplicabilidade do modelo proposto para macromoléculas. As características atrativas do modelo são: ele é independente do estado físico do composto; não requer conhecimento da estrutura química do composto, ao contrário dos métodos baseados na composição do grupo; é prático, exigindo propriedades da literatura geralmente disponíveis; é facilmente incorporado em códigos de software, devido à simplicidade da correlação e; é versátil, prevendo exergia química de compostos puros e macromoléculas.

5 - AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE XILITOL

Neste capítulo é demonstrado o potencial da análise exergética como ferramenta para a tomada de decisão de condições operacionais do reator de leito fluidizado, visando a produção sustentável de xilitol a partir de hidrolisado de hemicelulose. A avaliação exergética e otimização do biorreator foi realizada com base em dados experimentais obtidos da literatura. As condições operacionais do biorreator (vazão de ar, fator de concentração do hidrolisado e fluxo de fluidização) foram otimizadas considerando critérios de exergia e bioconversão, a fim de identificar condições favoráveis ao uso eficiente dos recursos exergéticos e à produção de xilitol. Para o processo de otimização, quatro funções objetivo foram definidas, a saber: eficiência exergética racional, exergia destruída normalizada, índice de sustentabilidade termodinâmica e fator de rendimento em xilitol. A avaliação exergética possibilitou identificar que a destruição de exergia nas condições experimentais estudadas variou de 0,98 kJ a 3,68 kJ. Essa perda corresponde a uma média de 46% da exergia fornecida para o processo. Os resultados da otimização mostraram que todos os parâmetros de desempenho considerados neste estudo podem ser melhorados quando o reator é operado nas condições ótimas. Além disso, foi constatado que o problema de otimização envolve objetivos conflitantes, considerando as abordagens baseada em rendimento e exergia, ou seja, as soluções ótimas para cada objetivo foram diferentes. Por esta razão, foi proposta a resolução do problema de otimização multiobjetivo utilizando o método da soma ponderada. Assim, o desempenho do biorreator foi formulado como um problema multiobjetivo, em que o fator de rendimento e índice de sustentabilidade termodinâmica foram maximizados simultaneamente. Foi possível concluir que a técnica de análise exergética aliada a otimização multiobjetivo mostrou ser uma ferramenta útil para promover maior sustentabilidade ao processo.

5.1. INTRODUÇÃO

O xilitol é um poliol de fórmula molecular $C_5H_{12}O_5$ (1,2,3,4,5-penta-hidroxi-pentano) - um álcool de açúcar de 5 carbonos. Comercialmente, são encontrados vários produtos formulados à base de xilitol, tais como: adoçantes naturais, gomas de mascar, balas, chocolates e produtos de confeitaria. Na indústria odontológica e farmacêutica, o xilitol é um componente empregado em creme dental, enxaguante bucal, solução salina nasal e xaropes (ALBUQUERQUE et al., 2014; PAL; MONDAL; SAHOO, 2016; RAO et al., 2016).

A relevância da síntese de xilitol por via fermentativa torna-se evidente em diversos trabalhos (SARROUH; SANTOS; SILVA, 2007; SARROUH; DA SILVA, 2008; ALBUQUERQUE et al., 2014; HIMABINDU; GUMMADI, 2015; LI et al., 2015; PAL; MONDAL; SAHOO, 2016; RAO et al., 2016; DASGUPTA et al., 2017; WANNAWILAI; CHISTI; SIRISANSANEEYAKUL, 2017; IRMAK et al., 2017; LÓPEZ-LINARES et al., 2018; PAPPU; GUMMADI, 2018). Um número significativo destes estudos tem como finalidade avaliar o efeito de variáveis de processo sobre o rendimento de xilitol (SARROUH; SANTOS; SILVA, 2007; GOLI; HAMEEDA, 2021; JAIN; GHOSH, 2021; NARISSETTY et al., 2021).

Apesar da natureza promissora destes estudos, ainda é relevante encontrar caminhos mais sustentáveis para a produção de xilitol por via fermentativa. A análise exérgica é ferramenta útil para avaliar condições operacionais, especialmente devido à capacidade de fornecer informações sobre as imperfeições termodinâmicas do sistema (KHOOBBAKHT et al., 2020).

A irreversibilidade causada pela geração de entropia em sistemas reais leva à destruição de exergia, reduzindo a eficiência exérgica dos processos. A destruição de exergia é inevitável, no entanto, o desempenho termodinâmico de um sistema pode ser melhorado ao conceber um novo design (condições de operação e parâmetros de projeto) caracterizado por uma geração de entropia mais baixa (OFORI-BOATENG; KEAT; JITKANG, 2012; AGHBASHLO et al., 2018c; EL-SHAFIE et al., 2021).

Com base nisso, diferentes abordagens baseadas na minimização das irreversibilidades têm sido utilizadas para melhorar o desempenho de processos (NUMMEDAL; KJELSTRUP; COSTEA, 2003; LUIS, 2013; SCIACOVELLI; VERDA; SCIUBBA, 2015; AGHBASHLO; TABATABAEI; KARIMI, 2016; FLÓREZ-ORREGO; DE OLIVEIRA JUNIOR, 2017; EL-SHAFIE et al., 2021). Por exemplo, El-Shafie et al. (2021), estudando o efeito da temperatura

e pressão de alimentação no processo de produção de hidrogênio, identificaram que a eficiência exérgica pode ser aumentada otimizando parâmetros de projeto do sistema. Nummedal, Kjelstrup e Costea (2003) propuseram um método para determinar condições de entrada ideais de um reator de amônia com base na minimização da geração de entropia. Aghbashlo, Tabatabaei e Karimi (2016), estudando a produção de etanol, constataram que a destruição máxima de exergia (69,17 kJ, correspondente a 37% da exergia fornecida para o processo) foi obtida utilizando o melão de beterraba invertido sob condição aeróbia. Por outro lado, a geração de irreversibilidades reduziu significativamente sob condição anaeróbia, contribuindo para que apenas 14% da exergia fornecida ao sistema fosse destruída.

Diante disso, o objetivo deste estudo é realizar a análise exérgica da produção de xilitol com base no estudo experimental desenvolvido por Sarrouh (2009). A metodologia proposta tem como principal finalidade identificar condições experimentais favoráveis para a produção de xilitol e uso eficiente de recursos disponibilizados para o processo, contribuindo para a sua sustentabilidade. Para tanto, foi realizada a otimização do processo, considerando o rendimento e a eficiência do consumo de matéria-prima e utilização de energia.

5.2. ESTUDO DE CASO

Nesta seção são descritas informações gerais sobre o processo de produção de xilitol por via fermentativa. Além disso, é apresentado o processo em estudo, abordando os dados que caracterizam o funcionamento do fermentador e os resultados relevantes para a modelagem termodinâmica.

5.2.1. Produção de xilitol por via biotecnológica

A produção biotecnológica do xilitol é uma alternativa potencialmente atraente quando comparada ao processo químico, uma vez que ocorre em condições mais brandas e pode ser utilizada uma mistura de açúcares, como hidrolisados lignocelulósicos, reduzindo custos associados à purificação da xilose (SARROUH, 2009; RAO et al., 2016; DASGUPTA et al., 2017). Além disso, a via biotecnológica é mais amigável ambientalmente devido à redução da toxicidade dos efluentes e a possibilidade do uso de recursos renováveis como matéria-prima (ALBUQUERQUE et al., 2014).

A produção biotecnológica do xilitol pode ocorrer por meio da ação microbiana (bactérias, fungos, leveduras e /ou estirpes recombinantes) ou por um sistema enzimático (DASGUPTA et al., 2017). Com relação à matéria-prima, diferentes materiais lignocelulósicos, tais como bagaço de cana-de-açúcar, espigas de milho, palha de trigo, palha de milho e farelo de trigo, têm sido estudados como fonte de xilose para a produção de xilitol (VENKATESWAR RAO et al., 2016). Os resíduos lignocelulósicos, em geral, contêm cerca de 20 a 60% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 15 a 30% de lignina (TAMANINI; HAULY, 2004; ALBUQUERQUE et al., 2014). A estrutura esquemática da biomassa lignocelulósica e a organização dos seus três principais componentes, a celulose, hemicelulose e lignina, são apresentadas na Figura 5.6. As cadeias de celulose estão associadas entre si por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, resultando em microfibrilas com alta resistência à tração (Figura 5.6). Estas fibrilas são unidas umas às outras por hemiceluloses, polímeros amorfos de diferentes açúcares, bem como outros polímeros, como a pectina, e cobertas pela lignina (Figura 5.6) (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; ZHENG et al., 2014).

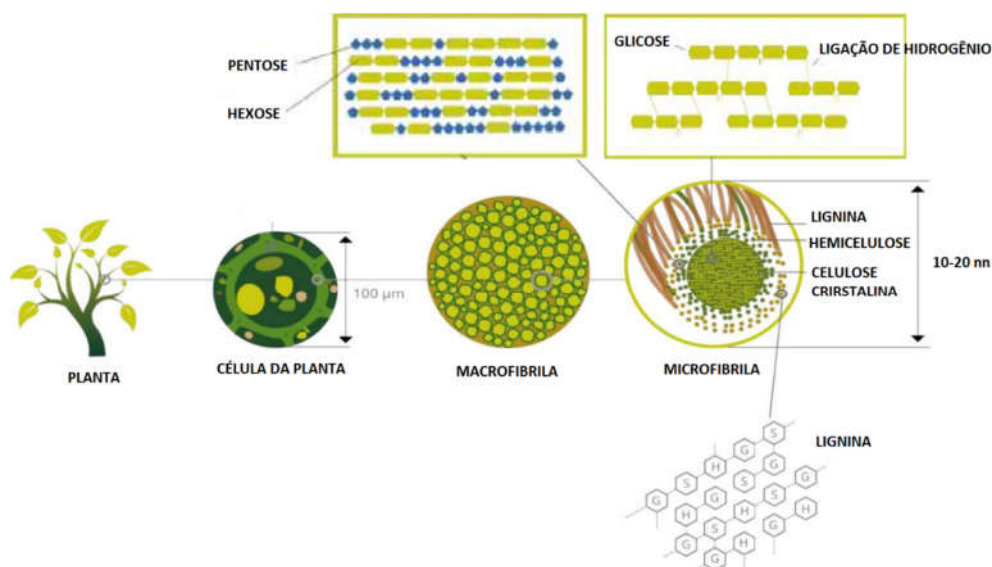


Figura 5.6 - Estrutura esquemática da biomassa lignocelulósica, evidenciando as microfibrilas de celulose associadas à hemicelulose que, por sua vez, está covalentemente ligada à lignina. A lignina preenche as lacunas entre a celulose e a hemicelulose. Os hexágonos na lignina representam as subunidades: álcool p-coumalílico (H), álcool coniferílico (G) e álcool sinapílico (S). Fonte: adaptado de Strefer, 2014.

A conversão bioquímica de matérias-primas lignocelulósicas em xilitol consiste em cinco etapas principais: pré-tratamento da biomassa, concentração do hidrolisado de

hemicelulose (HH), destoxificação do HH, fermentação do HH rico em xilose e purificação/cristalização do xilitol (SARROUH, 2009) (Figura 5.7).

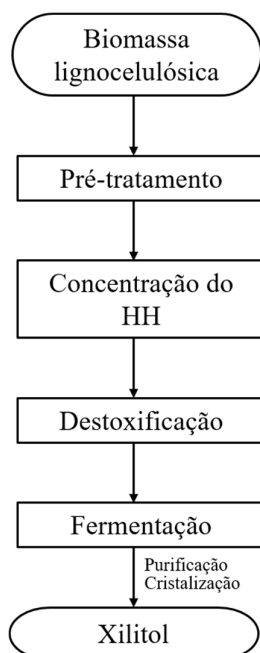


Figura 5.7 - Esquema simplificado das etapas do processo biotecnológico para a produção de xilitol a partir de biomassa lignocelulósica. Abreviação: HH - hidrolisado de hemicelulose.

A etapa de pré-tratamento é necessária para a viabilidade da conversão em xilitol devido à natureza recalcitrante da biomassa lignocelulósica e têm como principais finalidades a redução da cristalinidade do substrato, separação da fração hemicelulósica e liberação de açúcares monoméricos, tais como xilose, glicose e arabinose (RAO et al., 2016).

O hidrolisado de hemicelulose, produto resultante da etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, é rico em monossacarídeos, principalmente xilose. Ademais, como resultado dessa etapa de processamento da biomassa, além da liberação dos açúcares, é comum ocorrer a formação de compostos provenientes da degradação de hexoses e pentoses, como 5 - hidroximetilfurfural (5-HMF) e furfural, respectivamente ou da lignina, como compostos fenólicos (ácido vanílico, ácido siríngico, vanillone e siringaldeído) (MUSSATTO; ROBERTO, 2004; WANNAWILAI; CHISTI; SIRISANSANEEYAKUL, 2017). Também é comum a liberação de substâncias da própria estrutura lignocelulósica como o ácido acético (MUSSATTO; ROBERTO, 2002).

A etapa de destoxificação tem como finalidade a redução na concentração de compostos presentes no HH (compostos fenólicos, ácido acético, furfural e 5-HMF), os quais são inibitórios aos micro-organismos (RAO et al., 2016).

Na fermentação, o xilitol é produzido durante o metabolismo da D-xilose. Diferentes espécies de microrganismos têm sido avaliados para a produção de xilitol por métodos biotecnológicos, mas a maioria dos estudos se restringe a determinadas espécies de *Candida* (ALBUQUERQUE et al., 2014).

A etapa de fermentação apresenta limitações de rendimento, o que impulsiona esforços científicos visando otimizar a via biotecnológica, como por exemplo a investigação de configurações de biorreatores e opções de processo. Dentre as configurações estudadas, os leitos fluidizados com células imobilizadas merecem atenção. Os biorreatores de leito fluidizado promovem uma boa aeração e transporte de nutrientes em sistemas que utilizam células imobilizadas, evitando danos causados pela agitação mecânica aos suportes frágeis de gel (SANTOS et al., 2005; SARROUH, 2009).

Os sistemas imobilizados têm sido propostos para facilitar a reutilização do biocatalisador do meio fermentativo. Tal estratégia possibilita, principalmente, a redução de custos em escala industrial, uma vez que viabiliza não só a sua reutilização como também a operação do sistema reacional em modo contínuo com elevadas vazões específicas de alimentação (SANTOS et al., 2005; SARROUH, 2009; TORRADO AGRASAR et al., 2015).

De forma geral, os estudos demonstram que o fluxo de recirculação do meio é um dos parâmetros fundamentais para o bom desempenho de processos conduzidos em biorreatores de leito fluidizado utilizando células imobilizadas (SARROUH, 2009). Este parâmetro tem influência significativa na fluidização do reator e, portanto, na difusão do oxigênio para as células imobilizadas. A influência do excesso/ineficiência no suprimento de oxigênio no meio fermentativo sobre o metabolismo microbiano já mostrou ser um dos parâmetros mais importantes na bioprodução de xilitol (SARROUH, 2009). Condições de baixa aeração afetam o metabolismo microbiano, reduzindo a assimilação do açúcar. Por outro lado, as condições de elevada aeração favorecem a produção de massa celular em grande quantidade, diminuindo a produção de xilitol.

Um outro fator de grande influência na produção bioquímica de xilitol é a concentração do HH. Este parâmetro mostrou ter um efeito positivo na taxa de crescimento celular e produtividade de xilitol, uma vez que o aumento nas concentrações de hidrolisado proporciona aumentos na concentração inicial de xilose, favorecendo a produção de xilitol (SARROUH,

2009). Entretanto, também pode resultar em um aumento nas concentrações de compostos tóxicos ao mecanismo microbiano. Portanto, em estudos de otimização de variáveis operacionais, a análise do fator de concentração do HH é de suma importância.

5.2.2. Descrição do processo em estudo

Sarrouh (2009) estudou a produção biotecnológica de xilitol em biorreator de leito fluidizado usando células de *Candida guilliermonii* FTI 20037 imobilizadas em alginato de cálcio.

Na Figura 5.8, é apresentada, de forma simplificada, a metodologia de estudo adotada por Sarrouh (2009). Conforme mostrado, a metodologia compreende três principais etapas: i) preparação do hidrolisado de hemicelulose (substrato) por hidrólise ácida a partir de bagaço de cana-de-açúcar, seguida da etapa de concentração, visando aumentar o teor de xilose. O hidrolisado foi concentrado pela redução de 1/3, 1/5 e 1/7 de seu volume inicial, o que corresponde ao fator de concentração de 3X, 5X e 7X; ii) estudo do efeito das variáveis operacionais do processo fermentativo sobre os parâmetros de bioconversão de xilose em xilitol e iii) otimização do processo por meio de modelos estatísticos que expressam o fator de conversão xilose-xilitol ($Y_{p/s}$: g xilitol/g xilose) e a produtividade volumétrica em xilitol (Q_p : g/L.h) em função das variáveis operacionais estudadas.

No presente estudo, a análise exérgica foi aplicada para a etapa de fermentação avaliada por Sarrouh (2009), com o objetivo de identificar condições operacionais do biorreator mais produtivas e sustentáveis.

As variáveis selecionadas no estudo desenvolvido por Sarrouh (2009) para o estudo de otimização do processo fermentativo foram: vazão de ar (x_1), fator de concentração do hidrolisado de hemicelulose (HH) (x_2) e fluxo de fluidização (x_3) do meio de fermentação. Na Tabela 5.20, são apresentados os níveis escolhidos para cada variável. Na Tabela 5.20, o valor (1) representa o nível máximo da variável, (-1) o nível mínimo e (0) o ponto central. Já na Tabela 5.21 é apresentado o delineamento experimental utilizado por Sarrouh (2009).

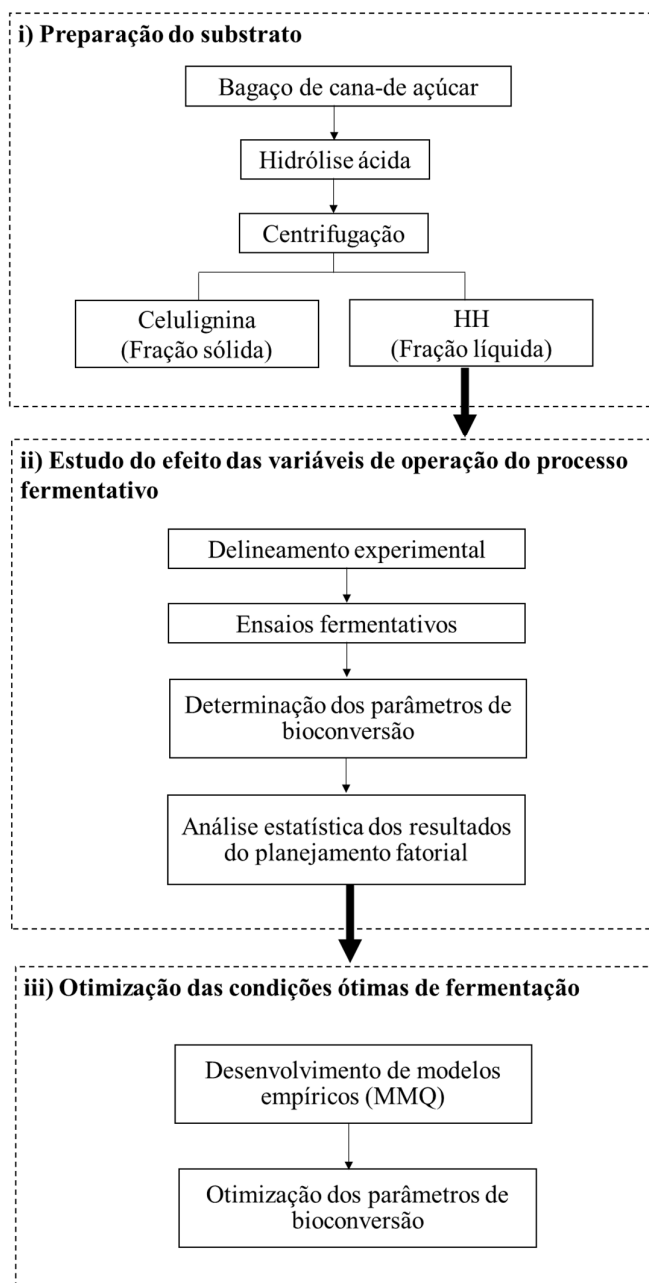


Figura 5.8 - Metodologia adotada por Sarrouh (2009) no estudo da produção fermentativa de xilitol em reator de leito fluidizado utilizando bagaço de cana-de-açúcar e células imobilizadas. MMQ – Método dos Mínimos Quadrados.

Tabela 5.20 - Variáveis operacionais avaliadas e seus níveis.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	Médio (0)	Superior (1)
x_1 (vazão de ar, mL.min ⁻¹)	200	600	1000
x_2 (fator de concentração do hidrolisado, X vezes)	3 vezes	5 vezes	7 vezes
x_3 (fluxo de fluidização, L.h ⁻¹)	19	38	57

Tabela 5.21 – Delineamento experimental utilizado para avaliar a influência das variáveis: vazão de ar (x_1), fator de concentração de hidrolisado (x_2) e fluxo de fluidização (x_3).

Ensaio	Níveis codificados			Níveis reais		
	x_1	x_2	x_3	x_1 (mL.min ⁻¹)	x_2 (X vezes)	x_3 (L.h ⁻¹)
1	1	1	1	1000	7	57
2	1	1	-1	1000	7	19
3	1	-1	1	1000	3	57
4	-1	1	1	200	7	57
5	-1	-1	1	200	3	57
6	-1	-1	-1	200	3	19
7	0	0	0	600	5	38
8	1	-1	-1	1000	3	19
9	-1	1	-1	200	7	19
10	0	0	0	600	5	38
11	0	0	0	600	5	38

A produção de xilitol foi conduzida em biorreator de leito fluidizado (PID Fermenter AWA), com capacidade nominal de 2,0 L (Figura 5.9). A fluidização no biorreator foi alcançada por meio da recirculação do meio fermentado (fluxo da bomba de reciclo - Figura 5.9). O reator foi alimentado com 2 L de meio de fermentação, o qual contém o hidrolisado de hemicelulose, meio de cultura e inóculo, conforme a formulação apresentada na Tabela 5.22. A solução de hidrolisado de hemicelulose é constituída por xilitol, glicose, arabinose, ácido acético e compostos fenólicos. As concentrações iniciais dos constituintes do hidrolisado em cada ensaio são dependentes do nível do fator de concentração do hidrolisado (x_2) estabelecido no delineamento experimental (Tabela 5.21). Os valores das concentrações iniciais destes compostos nas 11 condições de fermentação são apresentados na Tabela 5.23. O meio de cultura foi utilizado para a suplementação de nutrientes indispensáveis para o crescimento microbiano. Foi adicionado ao meio de fermentação 300 g de esferas de gel contendo as células imobilizadas (inóculo). As concentrações iniciais de células totais (inóculo) dentro do biorreator para os 11 ensaios são apresentadas na Tabela 5.23. O término da fermentação foi definido por um consumo de no mínimo 90% do conteúdo de xilose do meio de cultivo. Todas as fermentações foram acompanhadas por meio do controle analítico de amostras coletadas periodicamente. Na Tabela 5.24 é apresentada a caracterização final do meio fermentado em relação à concentração de açúcares presentes no HH, ácido acético, células totais e de xilitol produzido. Já os dados da caracterização do meio de fermentação ao longo do tempo de fermentação estão apresentados no Anexo 1.

Conforme mostrado na Tabela 5.24, observou-se um consumo de xilose da ordem de 90% em todos os ensaios ao final de cada fermentação. A glicose e o ácido acético presentes no HH também foram assimilados pela levedura em todas as condições experimentais. No caso da arabinose, foi constatado um baixo consumo desta pentose durante a fermentação.

Sarrouh (2009) avaliou o desempenho do processo fermentativo com base em critérios de bioconversão de xilose-xilitol. Na Tabela 5.25 são apresentados os resultados do fator de rendimento em xilitol ($Y_{P/S}$, em $g \cdot g^{-1}$). Este parâmetro foi determinado pela relação entre a quantidade de xilitol produzido e a correspondente variação de xilose. As condições de processo estudadas por Sarrouh (2009) possibilitaram valores de $Y_{P/S}$ entre 50 a 78% (Tabela 5.25). Os ensaios 5, 7 e 10 apresentaram um fator de rendimento em xilitol maior que 70%.



Figura 5.9 - Biorreator de leito fluidizado utilizado para a produção fermentativa de xilitol a partir de HH no estudo desenvolvido por Sarrouh (2009). Fonte: Sarrouh (2009).

Tabela 5.22 - Composição do meio de fermentação. Fonte: Sarrouh (2009).

Componente	Concentração	Unidade
<i>Fonte de substrato</i>		
Hidrolisado de hemicelulose	90	% v.v ⁻¹
<i>Meio de cultura</i>		
Sulfato de amônio	3	g.L ⁻¹
Cloreto de cálcio	0,1	g.L ⁻¹
Proteína de farelo de arroz	0,6	g.L ⁻¹
<i>Inóculo</i>		
<i>Candida guilliermonii</i>	Tabela 5.23	-

Tabela 5.23 - Caracterização inicial do meio de fermentação (tempo 0h) em relação à concentração de açúcares, ácido acético, compostos fenólicos, células imobilizadas e da concentração celular. Fonte: Sarrouh (2009).

Ensaio	Xilose (g.L ⁻¹)	Arabinose (g.L ⁻¹)	Glicose (g.L ⁻¹)	Ácido acético (g.L ⁻¹)	Compostos fenólicos (g.L ⁻¹)	Células totais (g.L ⁻¹)
1	80,3	6,7	8,7	3,6	1,1	2,7
2	82,4	7,9	7,4	5,1	1,3	2,1
3	37,3	3,6	2,9	3,0	0,6	2,1
4	90,2	11,0	9,6	5,4	1,1	2,3
5	38,2	4,2	3,5	3,0	0,5	1,9
6	39,8	3,8	3,3	3,4	0,6	1,6
7	61,0	6,0	5,4	5,0	0,9	2,0
8	39,0	5,6	2,8	3,4	1,0	1,8
9	93,0	7,6	5,5	6,0	1,3	2,3
10	56,5	5,6	3,7	5,2	1,1	1,7
11	57,0	5,0	4,0	4,0	0,9	1,7

As condições experimentais estabelecidas para cada ensaio estão apresentadas na Tabela 5.21. A concentração inicial de açúcares, ácido acético e de compostos fenólicos é dependente do fator de concentração do hidrolisado (x_2) estabelecido na condição experimental.

Tabela 5.24 - Caracterização final do meio fermentado em relação à concentração de açúcares, ácido acético, células totais e de xilitol produzido. Fonte Sarrouh (2009).

Ensaio	Tempo de reação (h)	Xilose residual (g.L ⁻¹)	Arabinose residual (g.L ⁻¹)	Glicose residual (g.L ⁻¹)	Ácido acético residual (g.L ⁻¹)	Xilitol (g.L ⁻¹)	Células totais (g.L ⁻¹)
1	96	5,0	6,4	0,0	0,0	41,5	25,7
2	188	5,3	6,6	0,0	0,0	50,5	15,6
3	48	2,1	3,0	0,0	0,8	21,6	7,8
4	96	4,5	2,7	0,0	1,2	43,2	8,7
5	72	3,9	3,7	0,0	1,5	26,8	5,1
6	120	4,7	3,2	0,0	1,5	23,0	6,6
7	96	2,2	5,5	0,0	0,0	44,1	12,3
8	96	1,2	4,0	0,0	0,0	18,6	12,9
9	168	3,5	2,5	0,0	0,0	44,0	14,0
10	96	3,5	4,7	0,0	0,0	40,6	12,6
11	120	3,6	5,9	0,0	0,0	37,0	14,8

As condições experimentais estabelecidas para cada ensaio estão apresentadas na Tabela 5.21.

Tabela 5.25 - Valores do fator de rendimento em xilitol para as diferentes fermentações.

Ensaio	Fator de rendimento (%)
1	54
2	65
3	61
4	50
5	78
6	63
7	75
8	50
9	50
10	77
11	70

5.3. METODOLOGIA

A metodologia adotada neste estudo para a avaliação exergética da produção de xilitol por fermentação consiste nas etapas: i) cálculos de balanço de exergia no biorreator; ii) determinação dos parâmetros de desempenho exergético; iii) desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevem os parâmetros de desempenho em função das variáveis de processo e iv) otimização das condições de operação do biorreator sob o ponto de vista exergético e de bioconversão de xilose-xilitol. Tais etapas são detalhadas a seguir.

5.3.1. Modelagem termodinâmica

5.3.1.1. Suposições e balanço de exergia

Utilizou-se as seguintes suposições para a análise de exergia:

- Assume-se que o biorreator é adiabático;
- as exergias cinética e potencial foram negligenciadas, pois considera-se que as contribuições das mesmas são desprezíveis;
- a temperatura e pressão do estado morto, $T_0=25\text{ °C}$ e $P_0=1\text{ atm}$, foram utilizadas como condições do ambiente de referência;

- não há um gradiente de temperatura e pressão significativo entre o sistema e o ambiente durante o processo, portanto, a exergia física foi negligenciada.

O volume de controle foi delimitado considerando o interior do biorreator (Figura 5.9) operado em batelada, empregando-se agitação pneumática e temperatura e pressão mantidas constantes e iguais a 30°C e 1atm, respectivamente.

Tendo em vista que o sistema é fechado (batelada), o balanço de exergia foi aplicado entre dois instantes, que caracterizam o início e o fim do processo de fermentação. O término da fermentação foi previamente definido por um consumo de no mínimo 90% do conteúdo inicial de xilose do meio de cultivo, conforme proposto por Sarrouh (2009). A Figura 5.10 apresenta o esquema do volume de controle estudado. A modelagem foi realizada para os principais componentes do volume de controle, a saber: os compostos químicos presentes no hidrolisado de hemicelulose e meio de cultura, a biomassa microbiana, o trabalho associado à fluidização mecânica e os subprodutos da fermentação (etanol e CO₂). A composição detalhada do meio de fermentação na condição inicial e final é apresentada na Seção 5.2.2.

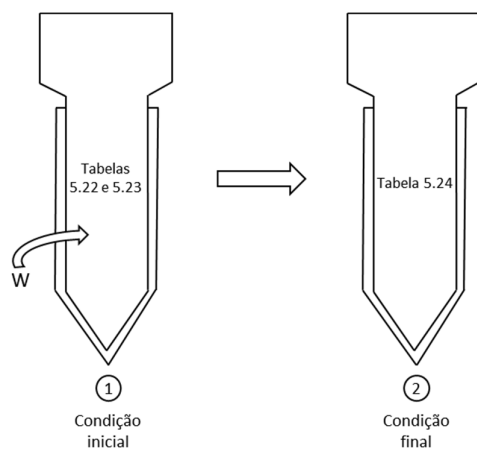


Figura 5.10 - Descrição do sistema considerado na análise exérgica do processo de fermentação do xilitol. As condições 1 e 2 caracterizam o sistema na condição inicial e final da fermentação, respectivamente. O termo W refere-se ao trabalho transferido para o meio fermentativo a partir da agitação pneumática. As Tabelas indicadas no esquema contêm informações sobre a composição do meio fermentativo nas condições 1 e 2. A descrição detalhada do meio de fermentação é apresentada na Seção 5.2.2.

A modelagem termodinâmica foi realizada por meio do seguinte balanço exérgico (Equação 5.46):

$$Ex_{MF,i} + Ex_w = Ex_{MF,f} + Ex_{dest} \quad (5.46)$$

em que $Ex_{MF,i}$ e $Ex_{MF,f}$ indicam o conteúdo da exergia química (kJ) dos constituintes do meio fermentativo, no início e no final dos experimentos, respectivamente. Ex_W refere-se à exergia do trabalho mecânico que é transferida para o meio de fermentação por meio da agitação pneumática e Ex_{dest} representa a exergia destruída devido às irreversibilidades do processo.

A exergia química do meio de fermentação (Ex_{MF}), foi calculada considerando o efeito de mistura na exergia, utilizando a Equação 2.8. Os compostos presentes no meio de fermentação considerados no balanço de exergia, assim como seus respectivos valores de exergia química padrão são descritos na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 - Descrição dos componentes químicos presentes no meio fermentativo e seus respectivos valores de exergia química padrão.

Origem	Componente	Fórmula química	Exergia química específica (MJ.kg ⁻¹)
HH	Arabinose	C ₅ H ₁₀ O ₅	15,790 ^a
HH	Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	15,790 ^a
HH	Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	16,541 ^b
HH	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	15,120 ^c
HH	Siringaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	23,540 ^a
HH	Ácido siríngico	C ₉ H ₁₀ O ₅	20,722 ^a
Meio de cultura	Água	H ₂ O	0,050 ^c
Meio de cultura	Sulfato de amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄	4,999 ^c
Meio de cultura	Cloreto de cálcio	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,610 ^c
Meio de cultura	Proteína de farelo de arroz	45% de C 8% de H, 32% de O 14% de N 1% de S	21,487 ^a
Produto da fermentação	Xilitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	17,039 ^a
Subproduto da fermentação	Dióxido de carbono	CO ₂	0,452 ^c
Subproduto da fermentação	Etanol	C ₂ H ₆ O	29,472 ^c
Inóculo e subproduto da fermentação	<i>Candida guilliermonii</i>	CH _{1,87} O _{0,56} N _{0,20}	21,234 ^a

^aCalculada utilizando a Equação 4.45.

^bCalculada utilizando a equação 2.7

^cMorris e Szargut (1986)

Os valores de exergia química padrão da água, ácido acético, sulfato de amônio, cloreto de cálcio, dióxido de carbono e etanol foram obtidos da literatura (MORRIS; SZARGUT, 1986). A exergia química padrão da glicose foi calculada considerando a energia de Gibbs padrão de formação do açúcar, utilizando a Equação 2.7. Os valores de exergia química

específicas da arabinose, xilose, proteína do farelo de arroz, xilitol e compostos fenólicos foram determinados utilizando o modelo proposto neste trabalho (Capítulo 4 – Equação 4.45). A composição elementar da proteína do farelo de arroz foi estimada considerando a composição dos aminoácidos que constituem a proteína, conforme a metodologia proposta neste trabalho (Capítulo 3).

Foi postulado que os compostos fenólicos são constituídos por siringaldeído e ácido siríngico, os quais são os derivados mais abundantes nos hidrolisados lignocelulósicos (FONSECA, 2009).

A exergia química da biomassa microbiana foi estimada empregando-se o modelo proposto neste trabalho (Equação 4.45 – Capítulo 4). A composição elementar da biomassa microbiana foi obtida da literatura (LIDÉN; VILLADSEN; NIELSEN, 2011).

A quantidade de exergia transferida para o meio de cultura a partir da agitação pneumática, Ex_W , corresponde a mesma magnitude e direção da transferência de trabalho associada à bomba diafragma. A Equação 5.47 foi utilizada para o cálculo da exergia do trabalho consumida nos 11 experimentos.

$$Ex_W = 14,56 h \quad (\text{kJ}) \quad (5.47)$$

Na Equação 5.47, o valor $14,56 \text{ kJ.h}^{-1}$ representa a potência da bomba, conforme descrição do fabricante e h , refere-se ao tempo de reação. O tempo necessário para a estabilização da fermentação nos diferentes ensaios é descrito na Tabela 5.24.

É importante mencionar que durante o metabolismo bioquímico de conversão do HH em xilitol são formados compostos em concentrações baixas, que normalmente não são determinados analiticamente em estudos fermentativos. A exergia química associada aos compostos formados em níveis baixos de concentração foi negligenciada nos cálculos de balanço de exergia.

5.3.1.2. Determinação dos parâmetros de desempenho exergético

A eficiência exergética do biorreator foi determinada empregando-se duas abordagens. Na abordagem clássica, o desempenho foi avaliado pela eficiência exergética total (η_{total}), definida pela razão entre a exergia química do meio no final da fermentação e a exergia total fornecida ao biorreator (Equação 5.48).

$$\eta_{total} = \frac{Ex_{MF,f}}{Ex_{MF,i} + Ex_w} \quad (5.48)$$

Na outra metodologia, o desempenho foi avaliado pela eficiência exergética racional (η_{rac}). Nesta abordagem, a eficiência é definida considerando a razão entre a exergia química do xilitol e a exergia total disponibilizada ao biorreator, conforme a Equação 5.49.

$$\eta_{rac} = \frac{Ex_{xilitol}}{Ex_{MF,i} + Ex_w} \quad (5.49)$$

A destruição de exergia associada às irreversibilidades do sistema foi calculada utilizando o balanço exergético descrito pela Equação 5.46. Com base nos resultados de Ex_{dest} obtidos nos 11 ensaios, foi realizada a análise de variância (ANOVA) visando investigar individualmente a influência da vazão de ar (x_1), do fator de concentração do hidrolisado de hemicelulose (x_2) e do fluxo de fluidização (x_3) na Ex_{dest} . A ANOVA foi realizada com o auxílio do *software* Minitab versão 19, considerando os valores (níveis) das variáveis de processo (fatores) apresentados na Tabela 5.20. Além disso, a análise gráfica dos efeitos principais foi utilizada para comparar a variação média das respostas em função da mudança no nível (-1,1) do fator (x_i), mantendo os outros fatores constantes.

Além da redução da exergia destruída, o sistema fermentativo também precisa ser melhorado em termos de aumento da produção de xilitol. Tendo em vista a relevância dos dois critérios no desempenho da fermentação, a exergia destruída foi conceitualmente combinada à exergia do xilitol, originando um indicador unificado, denominado por exergia destruída normalizada ($Ex_{dest,norm}$). A $Ex_{dest,norm}$ foi calculada utilizando a Equação 5.50.

$$Ex_{dest,norm} = \frac{Ex_{dest}}{Ex_{xilitol}} \quad (5.50)$$

É importante mencionar que tanto a η_{rac} quanto a $Ex_{dest,norm}$ não são métricas ideais para identificar condições de fermentação mais sustentáveis. Portanto, o índice de sustentabilidade termodinâmica (*IST*) foi aplicado para avaliar a sustentabilidade do processo de produção de xilitol (Equação 5.51). Esse índice indica o quão bem ocorre o uso da exergia do processo, contribuindo para identificar condições favoráveis ao uso racional de matéria-prima e energia para a produção de xilitol.

$$IST = \frac{Ex_{MF,i} + Ex_w}{Ex_{dest}} \quad (5.51)$$

5.3.2. Otimização das condições operacionais

5.3.2.1. Modelos de regressão e análise estatística

Com o objetivo de avaliar a dependência linear entre as variáveis manipuladas (variáveis individuais e diferentes combinações de interações entre as mesmas) e os parâmetros de desempenho (variáveis respostas) foi desenvolvida uma análise estatística empregando-se uma matriz de correlação (software R, versão 3.3.1). A dependência linear entre duas variáveis, geralmente chamadas x e y , foi calculada com base nos valores do coeficiente de correlação (r), como descrito pela Equação 5.52.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (5.52)$$

Nesta equação, x_i e y_i representam o i -ésimo valor medido das variáveis x e y , respectivamente; \bar{x} e \bar{y} são os valores médios para as variáveis e n é o número de pontos de dados usados para calcular o coeficiente de correlação.

O valor de r varia entre -1 e 1, sendo -1 quando a correlação é total e negativa e 1 quando a correlação é total e positiva. Quando as variáveis não apresentam correlação, r é igual a 0.

As condições operacionais do biorreator (x_1 , x_2 e x_3) foram otimizadas com base em critérios de exergia e de bioconversão, a fim de identificar condições favoráveis ao uso eficiente dos recursos exergéticos, bem como à produção de xilitol. Para tanto, modelos empíricos foram formulados para relacionar os parâmetros de desempenho exergético (η_{rac} , $Ex_{dest,norm}$ e IST) e o fator de rendimento em xilitol ($Y_{P/S}$) às variáveis de processo (x_1 , x_2 e x_3). Nesse processo, diversas combinações de variáveis foram testadas com expoentes inteiros variando de -2 a 2. A estimativa dos parâmetros dos modelos foi realizada aplicando a técnica dos mínimos quadrados, juntamente com os dados obtidos experimentalmente. O ajuste dos modelos de regressão propostos para os parâmetros exergéticos foi realizado empregando os resultados do balanço exergético obtidos neste estudo. Enquanto os resultados de rendimento obtidos por

Sarrouh (2009), os quais são apresentados na Tabela 5.25, foram utilizados para a construção do modelo proposto para o fator de rendimento em xilitol ($Y_{P/S}$).

A análise estatística da regressão foi realizada empregando-se um pacote comercial, considerando um nível de significância igual a 0,05. Todos os termos dos modelos foram avaliados em relação à significância estatística, incluindo o coeficiente linear. Apenas os termos estatisticamente significativos ($valor-p < 0,05$) foram incluídos nos modelos. Os modelos de regressão propostos foram validados utilizando um conjunto de dados experimentais diferente dos dados de ajuste dos modelos.

Os melhores modelos para a formulação do problema de otimização mono-objetivo foram selecionados considerando a análise do erro relativo médio (ERM , em %) (Equação 5.53) e coeficiente de determinação (R^2) (Equação 5.54).

$$ERM = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{pred} - Y_{exp}}{Y_{exp}} \right| \right) \times 100 \quad (5.53)$$

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{exp} - Y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_{exp} - \bar{Y})^2} \right) \quad (5.54)$$

em que Y_{pred} e Y_{exp} representam os valores preditos e os valores determinados a partir dos dados experimentais, respectivamente. \bar{Y} é o valor médio experimental.

O problema de otimização mono-objetivo foi resolvido com a função $fmincon$ do Matlab e os valores das variáveis manipuladas (x_1 , x_2 e x_3) foram limitados às faixas descritas na Tabela 5.20.

Muitos problemas em processos biotecnológicos são multiobjetivos por natureza, porque muitas vezes envolvem dois ou mais objetivos que precisam ser otimizados simultaneamente (AGHBASHLO et al., 2016a, 2018b; MICHAÏLOS; PARKER; WEBB, 2019). Neste estudo, o método da soma ponderada foi utilizado para resolver o problema de otimização multiobjetivo. Para tanto, foi criada uma função mono-objetivo ($U(x)$), escrita como a soma ponderada dos objetivos conflitantes, conforme a formulação descrita pela Equação 2.10. O problema de otimização (Equação 2.10) foi resolvido com a função $fmincon$ do Matlab para diferentes pesos (α) entre 0 e 1. Os valores das variáveis manipuladas (x_1 , x_2 e x_3) foram limitados às faixas descritas na Tabela 5.20. O problema de otimização foi resolvido utilizando diferentes suposições iniciais para os parâmetros de processo, como tentativa de encontrar o ponto ótimo global restrito e evitar pontos ótimos locais.

Não foram encontrados estudos envolvendo a análise exergética da produção de xilitol por via fermentativa. Assim, a comparação do sistema de produção de xilitol com trabalhos da literatura foi realizada com base em outros sistemas fermentativos.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1. Balanço exergético do biorreator

A condição inicial considerada para o balanço de exergia inclui a exergia química da xilose e demais constituintes do hidrolisado, a exergia química dos componentes do meio de cultura e inóculo. Além disso, exergia relacionada ao trabalho foi fornecida ao biorreator para garantir mistura e aeração do sistema. Já a exergia química associada ao xilitol, subprodutos, células e substâncias que não reagiram representam toda a exergia do sistema na condição final do processo. Os resultados do balanço de exergia para as diferentes condições experimentais são apresentados na Tabela 5.27. Já a Figura 5.11 resume os resultados apresentados na Tabela 5.27, evidenciando as principais contribuições do balanço exergético.

Tabela 5.27 - Balanço de exergia no biorreator para as diferentes condições experimentais.

Ensaio	Condição inicial			Exergia associada ao trabalho da bomba (kJ)	Condição final				
	Exergia química do meio reacional (kJ)				Exergia química do meio reacional (kJ)				
	Hidrolisado de Hemicelulose*	Meio de cultura*	Inóculo		Meio sem produtos da fermentação	Xilitol	Etanol	Biomassa celular	CO ₂
1	3147,45	136,97	111,99	1398,05	481,26	1394,44	257,79	1076,12	2,44
2	3261,27	133,23	87,01	2737,84	505,63	1698,59	219,16	651,86	2,32
3	1483,13	142,36	87,03	699,02	297,29	723,52	85,66	325,06	0,14
4	3583,81	131,59	95,33	1398,05	388,88	1451,98	284,55	362,67	3,16
5	1542,04	142,08	78,71	1048,54	389,53	898,68	103,44	212,15	0,17
6	1586,28	141,89	66,23	1747,56	403,47	770,65	97,51	274,85	0,18
7	2437,46	137,41	82,86	1398,05	361,61	1482,42	159,79	513,49	1,24
8	1609,17	141,76	74,55	1398,05	294,26	622,54	85,66	538,72	0,21
9	3556,19	131,72	95,33	2446,58	325,57	1479,00	162,75	584,77	2,67
10	2289,44	138,49	72,29	1398,05	386,44	1364,21	109,36	526,08	0,78
11	2267,59	138,60	72,29	1747,56	417,98	1242,65	115,29	618,35	0,84

*Os componentes químicos presentes no hidrolisado de hemicelulose e meio de cultura considerados no balanço exergético estão descritos na Tabela 5.26.

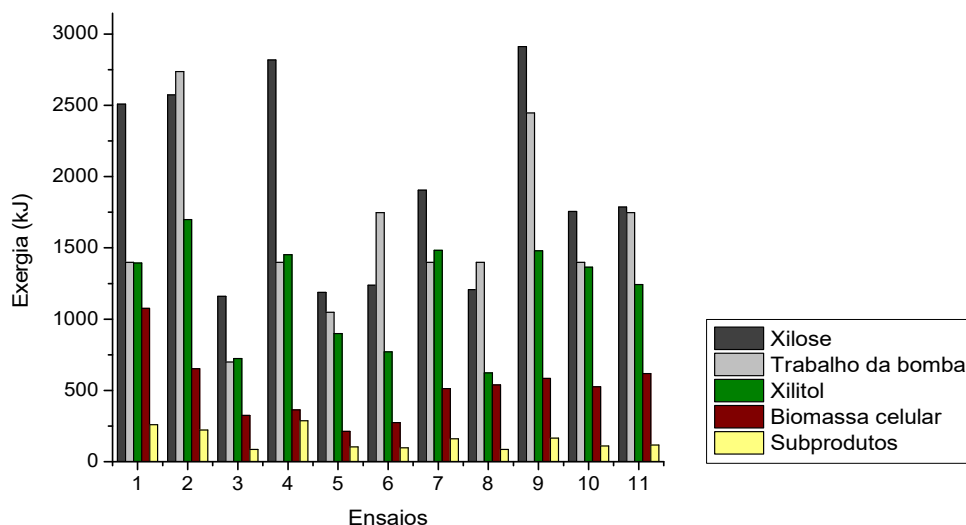


Figura 5.11 - Conteúdo exergético dos principais componentes considerados no balanço de exergia do biorreator para as diferentes condições experimentais.

De modo geral, a maior parte da exergia fornecida ao biorreator refere-se a exergia química da xilose presente no hidrolisado, seguida pela exergia associada ao trabalho, representando juntas cerca de 82% da demanda exergética total do processo (Figura 5.11). O valor da exergia química da xilose na condição inicial variou em função do fator de concentração do hidrolisado (x_2) utilizado nas diferentes fermentações. Portanto, os ensaios 1, 2, 4 e 9 apresentaram maior conteúdo de exergia química, enquanto os ensaios 3, 5, 6 e 8 apresentaram menor conteúdo exergético do substrato, conforme mostra a Figura 5.11.

A exergia associada ao trabalho da bomba variou em função do tempo necessário para a estabilização das fermentações. Os ensaios 2 e 9 apresentaram maior consumo exergético deste componente, enquanto o ensaio 3 apresentou menor demanda de exergia (Figura 5.11).

Durante as reações bioquímicas, parte da exergia fornecida para o sistema é convertida em outras formas de exergia, que incluem a exergia química do xilitol, subprodutos da fermentação e células. A exergia associada ao xilitol produzido variou de 0,62 a 1,70 MJ (Figura 5.11), representando uma média de 57% da exergia total no final da fermentação. O ensaio 2 apresentou maior conteúdo exergético de xilitol, seguido pelos ensaios 7, 9 e 4. A produção máxima de xilitol foi obtida para uma vazão máxima de ar ($1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), um fator máximo de concentração de hidrolisado (7x) e um fluxo mínimo de fluidização ($19 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) (ensaio 2). O conteúdo exergético da biomassa microbiana e dos principais subprodutos da fermentação (etanol e CO_2) na condição final é apresentado na Tabela 5.27 e Figura 5.11. As reações químicas envolvem irreversibilidades. Portanto, uma outra parcela da exergia fornecida ao

sistema é perdida, sendo a intensidade da destruição influenciada por condições de processo, conforme sugere a literatura (LUIS, 2013; SCIACOVELLI; VERDA; SCIUBBA, 2015; FLÓREZ-ORREGO; DE OLIVEIRA JUNIOR, 2017).

Tendo em vista que o hidrolisado de hemicelulose e o trabalho da bomba representam as principais demandas exergéticas do processo analisado, foi considerado como um processo exergeticamente eficiente aquele que transforma de forma satisfatória a exergia associada a estes componentes de entrada no volume de controle em exergia química de xilitol.

5.4.2. Indicadores de desempenho exergético

Os indicadores de desempenho exergético foram calculados com base no balanço de exergia apresentado na Tabela 5.27. Os resultados de eficiência exergética total (η_{total}), eficiência exergética racional (η_{rac}), exergia destruída normalizada ($Ex_{dest,norm}$) e índice de sustentabilidade termodinâmica (IST) obtidos nas diferentes condições experimentais são apresentados na Tabela 5.28. A Tabela 5.28 também contém os valores dos níveis das variáveis operacionais que geraram estes resultados.

Tabela 5.28 - Valores dos parâmetros de desempenho exergético obtidos nos diferentes ensaios fermentativos.

Ensaio	Variáveis experimentais			Indicadores de desempenho exergético			
	x_1 (mL/min)	x_2 (X vezes)	x_3 (L/h)	η_{total} (%)	η_{rac} (%)	$Ex_{dest,norm}$ (-)	IST (-)
1	1000	7	57	67,00	29,08	1,13	3,03
2	1000	7	19	49,48	27,31	1,85	1,98
3	1000	3	57	59,37	30,00	1,35	2,46
4	200	7	57	47,83	27,88	1,87	1,92
5	200	3	57	57,05	31,97	1,34	2,33
6	200	3	19	43,67	21,76	2,59	1,78
7	600	5	38	62,10	36,55	1,04	2,64
8	1000	3	19	47,82	19,31	2,70	1,92
9	200	7	19	41,01	23,74	2,48	1,70
10	600	5	38	62,39	35,66	1,05	2,66
11	600	5	38	57,66	29,92	1,42	2,36

x_1 : vazão de ar. x_2 : fator de concentração do hidrolisado de hemicelulose. x_3 : fluxo de fluidização.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.28, a eficiência exergética do processo, variou de 41 a 67%, considerando a metodologia clássica (η_{total}). A eficiência máxima foi obtida para uma vazão máxima de ar ($1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), um fator máximo de concentração de hidrolisado (7 vezes) e um fluxo máximo de fluidização ($57 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) (ensaio 1). Por outro lado, o ensaio 9, o qual foi conduzido com uma vazão mínima de ar ($200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), um fator máximo de concentração (7 vezes) e um fluxo mínimo de fluidização ($19 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), apresentou eficiência mínima.

O ensaio 9 apresentou alto conteúdo exergético associado ao trabalho da bomba e à exergia química do substrato, conforme mostra a Figura 5.11. No entanto, estes recursos não foram utilizados de forma eficiente, resultando em baixa eficiência.

Em relação à eficiência exergética baseada somente no xilitol (η_{rac}), o indicador variou de 19% (ensaio 8) a 37% (ensaio 7). A eficiência máxima foi obtida utilizando níveis médios das variáveis manipuláveis. O ensaio 2, embora tenha apresentado maior conteúdo exergético de xilitol dentre os ensaios, alcançou 27% de eficiência racional.

Os valores de η_{rac} obtidos em todas as condições experimentais foram sempre inferiores aos valores de η_{total} (Tabela 5.28). A diferença observada deve-se, principalmente, às definições de eficiência estabelecidas. Todos os compostos químicos presentes no meio de fermentação, incluindo subprodutos e células, são considerados no cálculo da η_{total} , aumentando artificialmente a eficiência. Por outro lado, apenas a exergia química do xilitol é considerada na η_{rac} .

Um dos fatores importantes que influenciam a performance da fermentação é o desempenho da conversão em xilitol. Assim, é desejável que o indicador exergético considere aspectos termodinâmicos e de conversão, simultaneamente. Neste sentido, a eficiência exergética clássica mostrou ser menos sensível para identificar o efeito das variáveis de processo sobre a conversão em xilitol. Por outro lado, a eficiência definida somente em função do xilitol mostrou ser eficiente na avaliação simultânea das perdas de exergia e do desempenho de conversão no biorreator. Esta conclusão pode ser constatada ao comparar os resultados conflitantes entre η_{rac} e η_{total} obtidos para o ensaio 1. O ensaio 1 apresentou máxima eficiência exergética total. No entanto, o efeito negativo na produção de xilitol devido ao desvio do metabolismo microbiano para a produção de células e outros produtos de fermentação indesejáveis reduziu a eficiência racional na condição 1.

Valores superiores para a eficiência exergética clássica também foram verificados na literatura para processos experimentais visando a produção simultânea de etanol, glicerol e

ácido acético (AGHBASHLO; TABATABAEI; KARIMI, 2016), produção de biohidrogênio (DADAK et al., 2016b), e biodiesel (Aghbashlo et al., 2018). Por exemplo, as diferentes condições fermentativas estudadas por Aghbashlo, Tabatabaei e Karimi (2016) apresentaram eficiência exergética na faixa de 65,21% - 88,54% e 0,00% - 44,31%, considerando a metodologia clássica e a baseada somente nos produtos úteis, respectivamente. Para todas as condições experimentais estudadas, a eficiência calculada a partir do conceito de produto desejado foi inferior a avaliação clássica. Aghbashlo et al. (2018) e (DADAK et al., 2016b) constataram que a associação conceitual entre os recursos disponibilizados ao reator (denominador da Equação 5.49) e rendimento (numerador da Equação 5.49) na definição de eficiência baseada nos produtos desejados proporcionou informações mais relevantes para avaliar o desempenho do reator.

Os valores de exergia destruída (Ex_{dest}) obtidos para os 11 ensaios são apresentados na Figura 5.12.

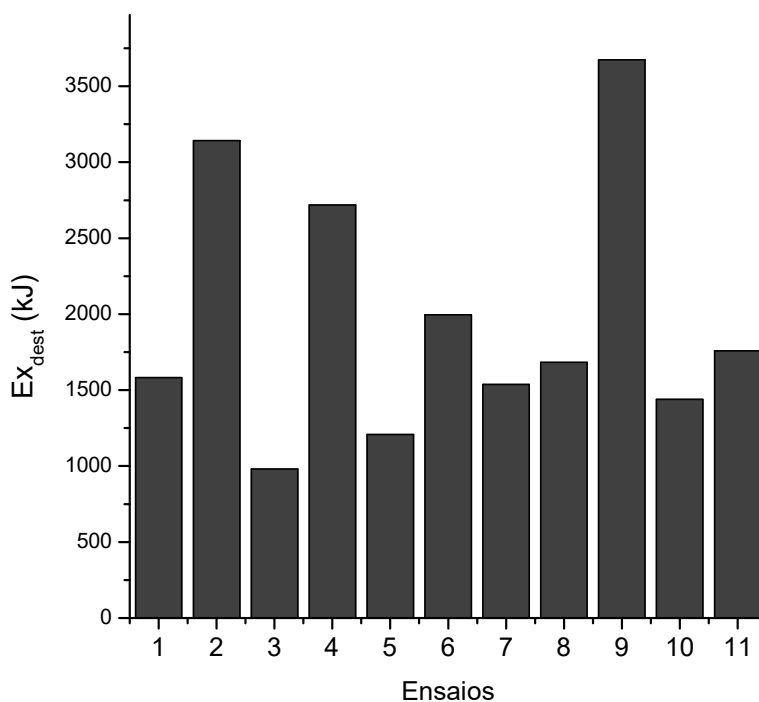


Figura 5.12 - Valores de exergia destruída (Ex_{dest}) obtidos para os 11 ensaios.

A destruição de exergia variou de 0,98 MJ a 3,68 MJ para as condições experimentais estudadas (Figura 5.12). Essa perda corresponde a uma média de 46% da exergia fornecida para o processo. A condição experimental 9 apresentou maior destruição de exergia (3,68 MJ),

seguida pelos ensaios 2 (3,14 MJ) e 4 (2,72 MJ). Estas condições de fermentação alcançaram valores de η_{rac} inferiores a 30%, mesmo apresentando alto conteúdo exergético associado ao xilitol.

As principais fontes de destruição de exergia em sistemas de fermentação estão associadas ao processo de mistura, reações químicas e bioquímicas intensivas, utilização de substrato por microrganismos, reprodução e morte microbiana, dissipação de trabalho mecânico e transferência de calor para o fluido refrigerante (AGHBASHLO et al., 2016b; AGHBASHLO; TABATABAEI; KARIMI, 2016). Embora tais irreversibilidades sejam fontes de destruição de exergia, é possível minimizá-las com o estabelecimento de condições de processo favoráveis termodinamicamente (SCIACOVELLI; VERDA; SCIUBBA, 2015). As variáveis de processo consideradas neste estudo parecem influenciar significativamente a exergia destruída (Ex_{dest}), conforme mostram os resultados da análise de variância (ANOVA) apresentados na Tabela 5.29. A ANOVA foi realizada com base no delineamento experimental apresentado na Tabela 5.20 e nos resultados de Ex_{dest} obtidos para os 11 ensaios. Na Tabela 5.29, um *valor-p* inferior a 0,05 indica que a variável em questão tem influência direta sobre a Ex_{dest} .

Tabela 5.29 - Análise de variância das variáveis independentes em função da exergia destruída (Ex_{dest}).

Fonte	<i>valor-p</i> *	R^2 (%)
Modelo	0,001	93,89
Linear	0,001	
Vazão de ar	0,028	
Fator de concentração	0,000	
Fluxo de fluidização	0,002	
Curvatura	0,025	

*Correlações significativas ($valor-p < 0,05$). R^2 : coeficiente de correlação do modelo de regressão utilizado para estimar a relação entre a variável resposta e as variáveis de operação do biorreator.

Os efeitos das variáveis estudadas sobre a Ex_{dest} podem ser visualizados na análise gráfica de efeitos principais (Figura 5.13). O gráfico de efeitos principais representa a resposta média para cada nível (-1,1) de fator (x_i) ligado por uma linha. Há um efeito principal quando diferentes níveis de um fator afetarem a média de Ex_{dest} de maneira distinta. Além disso, quanto maior é a inclinação da linha que une as médias, maior é a magnitude do efeito principal. Assim, pode-se observar na Figura 5.13 que o nível superior da vazão de ar (1000 mL.m⁻¹)

apresentou exergia destruída média menor que o nível inferior (200 mL.m^{-1}), conforme mostra a Figura 5.13. Por outro lado, o nível superior do fator de concentração do hidrolisado (7 vezes) apresentou exergia destruída média maior que o nível inferior (3 vezes) (Figura 5.13). O fluxo de fluidização também apresentou a mesma tendência que a vazão de ar (Figura 5.13). Além disso, o gráfico de efeitos principais sugere que as variáveis apresentam uma relação curva com a Ex_{dest} , uma vez que os pontos centrais estão distantes da linha que une as médias dos pontos de extremidade. O resultado da ANOVA evidencia que pelo menos uma das variáveis apresenta uma relação curva com a Ex_{dest} ($\text{valor-}p < 0,05$ - Tabela 5.29).

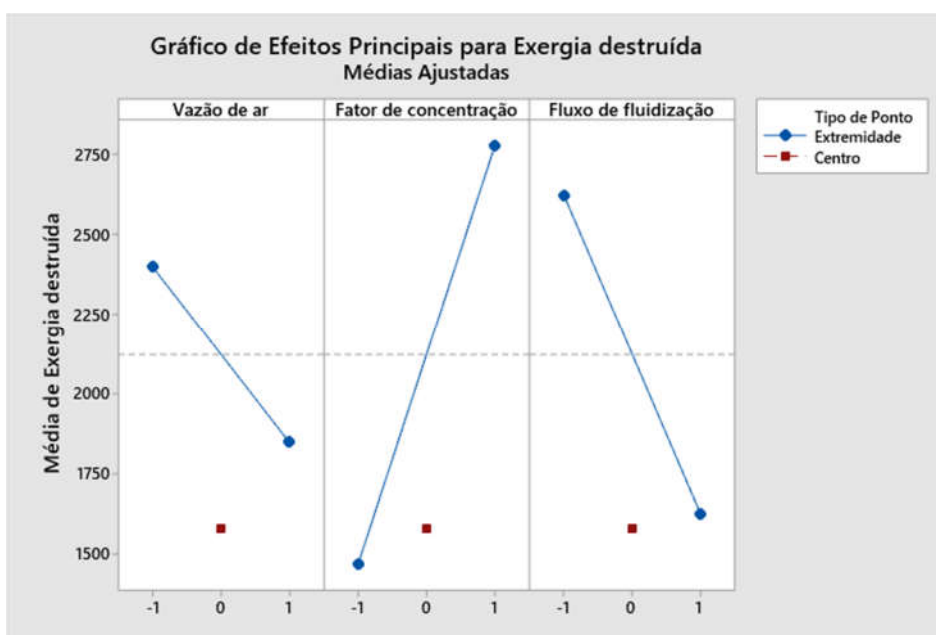


Figura 5.13 - Representação dos efeitos principais dos fatores vazão de ar, fator de concentração do hidrolisado de hemicelulose e fluxo de fluidização sobre a exergia destruída (Ex_{dest}). Legenda: -1: nível inferior de um fator; 1: nível superior de um fator; 0: ponto central. Linha de referência (tracejada): representa a média global da resposta. O gráfico de efeitos principais representa a resposta média para cada nível de um fator ligado por uma linha. No eixo X tem-se as variações dos níveis dos fatores e no eixo Y a variação média da resposta. A distância entre os dois valores da exergia destruída média de cada fator representa o efeito principal.

Com base na razão entre exergia destruída e exergia de xilitol, observa-se que os ensaios 8 e 6 foram mais desfavoráveis exergeticamente, uma vez que apresentaram valores do índice de exergia destruída normalizada ($Ex_{dest,norm}$) superiores às demais fermentações (Tabela 5.28 e Figura 5.14). Ao comparar os valores de $Ex_{dest,norm}$ e Ex_{dest} , verifica-se que as condições de processo empregadas nos ensaios 6 e 8 resultaram em menor destruição de exergia que os ensaios 2, 4 e 9. Assim, ao considerar a produção de xilitol, o desempenho

exergético foi mais desfavorável nos ensaios 6 e 8 devido à baixa produção de xilitol alcançada ao final do experimento.

De acordo com os resultados de $Ex_{dest,norm}$ apresentados na Figura 5.14, observa-se que os ensaios 1, 3, 5, 7, 10 e 11 não ultrapassaram o valor de 1,42 kJ de exergia destruída por kJ de xilitol. Por outro lado, os ensaios 2, 4, 6, 8 e 9 apresentaram um aumento considerável no valor deste índice. A exergia destruída normalizada é útil para avaliar, simultaneamente, critérios de bioconversão e irreversibilidades do sistema, uma vez que este parâmetro foi definido considerando a relação entre ambos fatores. Assim, considerando este parâmetro, as condições operacionais estabelecidas nos ensaios 2, 4, 6, 8 e 9 precisam ser melhoradas de forma a reduzir a destruição de exergia e/ou aumentar a produção do xilitol.

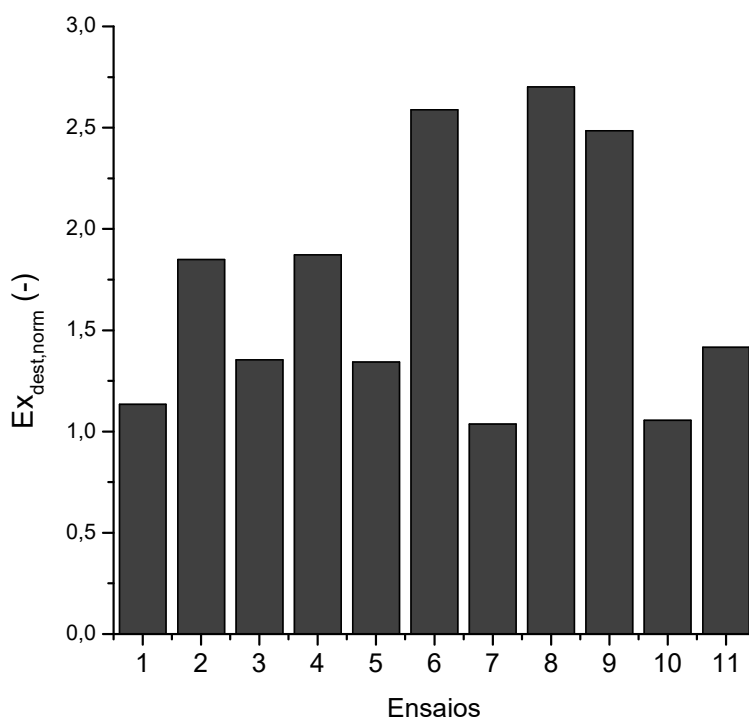


Figura 5.14 – Resultados de exergia destruída normalizada ($Ex_{dest,norm}$) obtidos nas diferentes fermentações.

É importante mencionar que a eficiência exergética racional e exergia destruída normalizada não são ideais para identificar condições de processo mais sustentáveis sob o ponto de vista do uso eficiente dos recursos disponibilizados ao reator. Portanto, o *IST* foi aplicado para avaliar a sustentabilidade do processo de produção de xilitol.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.28, observa-se que houve uma variação significativa nos valores de *IST* obtidos (1,70 a 3,03) nas diferentes fermentações.

Como o IST representa a razão entre a exergia fornecida para o sistema e a exergia destruída pelas irreversibilidades do processo, resultados próximos a 1 indicam condições experimentais pouco sustentáveis termodinamicamente. O ensaio 9 apresentou o pior desempenho em relação ao IST , indicando que os recursos exergéticos fornecidos ao fermentador não foram utilizados de forma sustentável. Os ensaios 1, 3, 5, 7, 10 e 11 apresentaram valores de IST superiores a 2,3.

5.4.3. Modelos de regressão e análise estatística

Vários modelos empíricos foram testados para relacionar os parâmetros exergéticos com termos envolvendo as variáveis de processo.

Critérios de desempenho baseados em bioconversão são fundamentais na análise de desempenho de processos fermentativos. Assim, modelos empíricos também foram testados para descrever o fator de rendimento em xilitol ($Y_{P/S}$) em função das variáveis de processo. Neste caso, o ajuste dos modelos foi realizado utilizando os resultados experimentais de rendimento apresentados na Tabela 5.25.

Os 34 termos considerados na construção dos modelos de regressão estão apresentados na Tabela 5.30. A Tabela 5.30 também apresenta os coeficientes de correlação obtidos para os termos testados. Os valores destacados são aqueles que apresentam um *valor-p* menor que 0,05, o que significa que o par de variáveis possui uma correlação linear estatisticamente significativa. Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.30, sugere-se que três termos apresentam uma correlação negativa com η_{rac} , a saber: $1/x_3$, $1/(x_2 \cdot x_3)$, $1/x_3^2$. Para $Ex_{dest,norm}$ foram identificadas 7 correlações significativas: x_3 , $1/x_3$, x_3^2 , $1/(x_1 \cdot x_3)$, $1/(x_2 \cdot x_3)$, $1/x_3^2$ e $1/(x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)$. Para IST , 5 correlações significativas foram identificadas: x_3 , $1/x_3$, $x_1 \cdot x_3$, $1/(x_1 \cdot x_3)$ e $1/x_3^2$. Nenhum dos termos considerados apresentou correlação significativa com $Y_{P/S}$ correlação.

Tabela 5.30 - Matriz de correlação, evidenciando a correlação linear entre os termos independentes considerados na construção dos modelos de regressão e os parâmetros de desempenho (variáveis resposta).

Termos do modelo	Parâmetros de desempenho			
	η_{rac}	$Ex_{dest,norm}$	IST	$Y_{P/S}$
x_1	0,01	-0,22	0,44	-0,11
x_2	0,10	-0,12	0,04	-0,34
x_3	0,56	-0,70*	0,62*	0,15
$1/x_1$	-0,23	0,39	-0,56	-0,11
$1/x_2$	-0,24	0,23	-0,13	0,20
$1/x_3$	-0,71*	0,81*	-0,72*	-0,31
x_1^2	-0,11	-0,12	0,35	-0,22
$x_1 \cdot x_2$	0,12	-0,32	0,47	-0,09
$x_1 \cdot x_3$	0,30	-0,57	0,75*	-0,05
x_1/x_2	-0,17	0,02	0,19	-0,15
x_1/x_3	-0,38	0,31	-0,16	-0,20
x_2^2	0,03	-0,06	-0,01	-0,40
$x_2 \cdot x_3$	0,39	-0,52	0,50	-0,20
x_2/x_1	-0,20	0,35	-0,54	-0,40
x_2/x_3	-0,38	0,48	-0,53	-0,32
x_3^2	0,47	-0,62*	0,56	0,07
x_3/x_1	0,14	-0,06	-0,17	0,06
x_3/x_2	0,36	-0,44	0,37	0,34
$1/x_1^2$	-0,28	0,43	-0,59	-0,16
$1/(x_1 \cdot x_2)$	-0,21	0,32	-0,41	0,19
$1/(x_1 \cdot x_3)$	-0,53	0,69*	-0,71*	-0,26
$1/x_2^2$	-0,29	0,27	-0,16	0,14
$1/(x_2 \cdot x_3)$	-0,73*	0,78*	-0,58	-0,20
$1/x_3^2$	-0,75*	0,84*	-0,74*	-0,36
$x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$	0,28	-0,55	0,77	-0,13
$1/(x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)$	-0,52	0,63*	-0,58	-0,06
$(x_1 \cdot x_2)/x_3$	-0,18	0,12	-0,09	-0,10
$(x_2 \cdot x_3)/x_1$	0,06	0,01	-0,23	-0,26
x_2^2/x_1	-0,19	0,31	-0,48	-0,51
x_2^2/x_3	-0,24	0,31	-0,41	-0,32
x_3^2/x_1	0,22	-0,19	-0,03	0,08
$x_1^2/(x_2 \cdot x_3)$	-0,48	0,39	-0,16	-0,33
$x_2^2/(x_1 \cdot x_3)$	-0,33	0,48	-0,57	-0,46
$x_3^2/(x_1 \cdot x_2)$	0,25	-0,22	0,03	0,32

* Correlações significativas ($valor-p < 0,05$). x_1 : vazão de ar. x_2 : fator de concentração do hidrolisado de hemicelulose. x_3 : fluxo de fluidização. η_{rac} : eficiência exergética racional. $Ex_{dest,norm}$: exergia destruída normalizada. IST : índice de sustentabilidade termodinâmica. $Y_{P/S}$ fator de rendimento em xilitol.

Na Tabela 5.31 são apresentados os resultados dos modelos de regressão selecionados para descrever os parâmetros exergéticos e o fator de rendimento em xilitol.

Tabela 5.31 - Modelos de regressão para a eficiência exergetica racional, exergia destruída normalizada, índice de sustentabilidade termodinâmica e fator de rendimento em xilitol (continua).

<i>Eficiência exergetica racional (η_{rac})</i>					
Nome	Modelo	<i>Valor – F</i>	<i>Valor – p</i>	R^2 (%)	<i>ERM (%)</i>
<i>EER1</i>	$\eta_{rac} = 22,402 \frac{1}{x_3} - 342,901 \frac{1}{x_3^2}$	532,498	0,000	73,12	7,70
<i>EER2</i>	$\eta_{rac} = 0,8096 - 6,299 \cdot 10^{-3} x_3 - 8,732 \frac{1}{x_3}$	12,605	0,003	75,91	7,79
<i>EER3</i>	$\eta_{rac} = 0,382 - 9,2089 \cdot 10^{-8} x_1^2 - 6,044 \cdot 10^2 \frac{1}{x_1 x_3}$	6,330	0,022	61,28	9,64
<i>EER4</i>	$\eta_{rac} = 1,967 \cdot 10^{-3} x_3 - 8,884 \cdot 10^{-7} x_1^2 + 1,113 \cdot 10^{-4} x_1 x_2 + 2,179 \cdot 10^{-3} \frac{x_1}{x_2}$	241,605	0,000	76,94	7,41
<i>Exergia destruída normalizada ($Ex_{dest,norm}$)</i>					
Nome	Modelo	<i>Valor – F</i>	<i>Valor – p</i>	R^2	<i>ERM</i>
<i>EDN1</i>	$Ex_{dest,norm} = 0,679 + 31,594 \frac{1}{x_3}$	17,656	0,002	66,24	19,16
<i>EDN2</i>	$Ex_{dest,norm} = 1,032 \cdot 10^{-2} x_3 + 40,687 \frac{1}{x_3}$	135,67	0,000	70,66	17,34
<i>EDN3</i>	$Ex_{dest,norm} = 4,571 - 2,580 \cdot 10^{-2} x_3 - 7,200 \cdot 10^{-6} x_1^2 - 9,623 \cdot 10^{-4} x_1 x_2 - 1,772 \cdot 10^{-2} \frac{x_1}{x_2}$	13,578	0,004	90,05	10,85

*Todos os termos dos modelos foram avaliados em relação à significância estatística, incluindo o coeficiente linear. x_1 : vazão de ar. x_2 : fator de concentração. x_3 : fluxo de fluidização.

Tabela 5.31 - Modelos de regressão para a eficiência exergetica racional, exergia destruída normalizada, índice de sustentabilidade termodinâmica e fator de rendimento em xilitol (conclusão).

<i>Índice de sustentabilidade termodinâmica (IST)</i>					
Nome	Modelo	<i>Valor – F</i>	<i>Valor – p</i>	<i>R</i> ²	<i>ERM</i>
<i>IST1</i>	$IST = 1,852 + 1,751 \cdot 10^{-5} x_1 x_3$	11,683	0,008	56,49	11,00
<i>IST2</i>	$IST = 1,421 + 2,889 \cdot 10^{-2} x_3 - 5,834 \cdot 10^{-2} \frac{x_3^2}{x_1}$	11,579	0,004	74,32	7,35
<i>IST3</i>	$IST = 1,722 \cdot 10^{-2} x_3 - 5,421 \cdot 10^{-6} x_1^2 - 7,398 \cdot 10^{-4} x_1 x_2 + 1,426 \cdot 10^{-2} \frac{x_1}{x_2}$	11,732	0,008	79,54	7,19
<i>Fator de rendimento em xilitol (Y_{p/S})</i>					
Nome	Modelo	<i>Valor – F</i>	<i>Valor – p</i>	<i>R</i> ²	<i>ERM</i>
FRX1	$Y_{p/S} = 0,8735 + 9,955 \cdot 10^{-3} x_2^2 - 3,120 \frac{x_3}{x_1} + 581,163 \frac{1}{x_1 x_2} - 2,139 \cdot 10^3 \frac{1}{x_1 x_3} - 1,439 \cdot 10^2 \frac{1}{x_3^2} - 1,6307 \cdot 10^{-6} x_1 x_2 x_3$	14,494	0,011	95,60	3,01

*Todos os termos dos modelos foram avaliados em relação à significância estatística, incluindo o coeficiente linear. x_1 : vazão de ar. x_2 : fator de concentração. x_3 : fluxo de fluidização.

Os termos que exibiram uma correlação significativa com os parâmetros de desempenho, conforme apresentado na Matriz de correlação (Tabela 5.30), foram cuidadosamente considerados na etapa de ajuste dos modelos, sendo os melhores resultados mostrados na Tabela 5.31.

Para η_{rac} , ao considerar somente os termos significativos (ver Tabela 5.30) na construção dos modelos, não foi possível obter os melhores resultados, alcançando valores de R^2 entre 73,13 e 75,91% (Modelos EER1 e EER2 – Tabela 5.31). Além disso, estes modelos não contêm, simultaneamente, as três variáveis independentes, inviabilizando o estudo das condições ideais de operação na etapa de otimização do processo de fermentação. O modelo EER4 apresentou melhor precisão aos dados de regressão, conforme mostra a Tabela 5.31 e inclui como variáveis independentes os termos x_3 , x_1^2 , $x_1 \cdot x_2$ e x_1/x_2 . Conforme apresentado na Matriz de correlação (Tabela 5.30), nenhum destes termos isolados apresentou correlação significativa com a eficiência exergética racional.

Resultados semelhantes foram observados para $Ex_{dest,norm}$ e IST (Tabela 5.31). Para ambos os parâmetros exergéticos, os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais também incluíram os termos x_3 , x_1^2 , $x_1 \cdot x_2$ e x_1/x_2 (Modelos EDN3 e IST3 – Tabela 5.31). Os modelos EDN3 e IST3 apresentaram melhor precisão aos dados de regressão para os parâmetros $Ex_{dest,norm}$ e IST , respectivamente (Tabela 5.31).

Em síntese, para todos os três parâmetros exergéticos, os melhores resultados de ajuste incluem como variáveis independentes os termos x_3 , x_1^2 , $x_1 \cdot x_2$ e x_1/x_2 (Tabela 5.31).

5.4.4. Otimização das condições operacionais

Os modelos EER4, EDN3, IST3 e FRX1 (Tabela 5.31) foram utilizados para determinar os valores apropriados para as condições de operação do biorreator que proporcionam desempenho otimizado para a eficiência exergética racional, exergia destruída normalizada, índice de sustentabilidade termodinâmica e fator de rendimento em xilitol, respectivamente.

Na Tabela 5.32 são apresentados os resultados da otimização dos parâmetros de desempenho baseados em exergia e na conversão de xilose-xilitol.

Tabela 5.32 - Resultados da otimização mono-objetivo.

Variáveis de processo	Valor ótimo das variáveis	Parâmetro de desempenho	Valor ótimo da função objetivo
x_1 : vazão de ar (mL.min ⁻¹)	614	η_{rac} (%)	44,67
x_2 : fator de concentração (X vezes)	7		
x_3 : fluxo de fluidização (L.h ⁻¹)	57		
Variáveis de processo	Valor ótimo das variáveis	Parâmetro de desempenho	Valor ótimo da função objetivo
x_1 : vazão de ar (mL.min ⁻¹)	644	$Ex_{dest,norm}$ (-)	0,12
x_2 : fator de concentração (X vezes)	7		
x_3 : fluxo de fluidização (L.h ⁻¹)	57		
Variáveis de processo	Valor ótimo das variáveis	Parâmetro de desempenho	Valor ótimo da função objetivo
x_1 : vazão de ar (mL.min ⁻¹)	665	IST (-)	3,38
x_2 : fator de concentração (X vezes)	7		
x_3 : fluxo de fluidização (L.h ⁻¹)	57		
Variáveis Independentes	Valor ótimo	Parâmetro de desempenho	Valor ótimo
x_1 : vazão de ar (mL.min ⁻¹)	474	$Y_{P/S}$ (%)	87,18
x_2 : fator de concentração (X vezes)	7		
x_3 : fluxo de fluidização (L.h ⁻¹)	33		

Foi realizada uma análise gráfica da influência das variáveis estudadas sobre a eficiência exergética racional, exergia destruída normalizada e índice de sustentabilidade termodinâmica. A análise foi desenvolvida a partir dos modelos de regressão (EER4, EDN3 e IST3 - Tabela 5.31), alterando o valor de uma das variáveis dentro da faixa da restrição e mantendo o valor das demais constantes nos valores otimizados para cada parâmetro de desempenho, conforme identificado na Tabela 5.32. A influência das variáveis de operação sobre a eficiência exergética racional, exergia destruída normalizada e índice de sustentabilidade termodinâmica é apresentada nas Figuras 5.15-5.17.

Nas análises apresentadas nas Figuras 5.15-5.17, as variáveis x_1 e x_2 apresentaram uma relação não linear com todos os parâmetros exergéticos avaliados. Por outro lado, a velocidade do fluxo de fluidização apresentou um comportamento linear com as variáveis resposta.

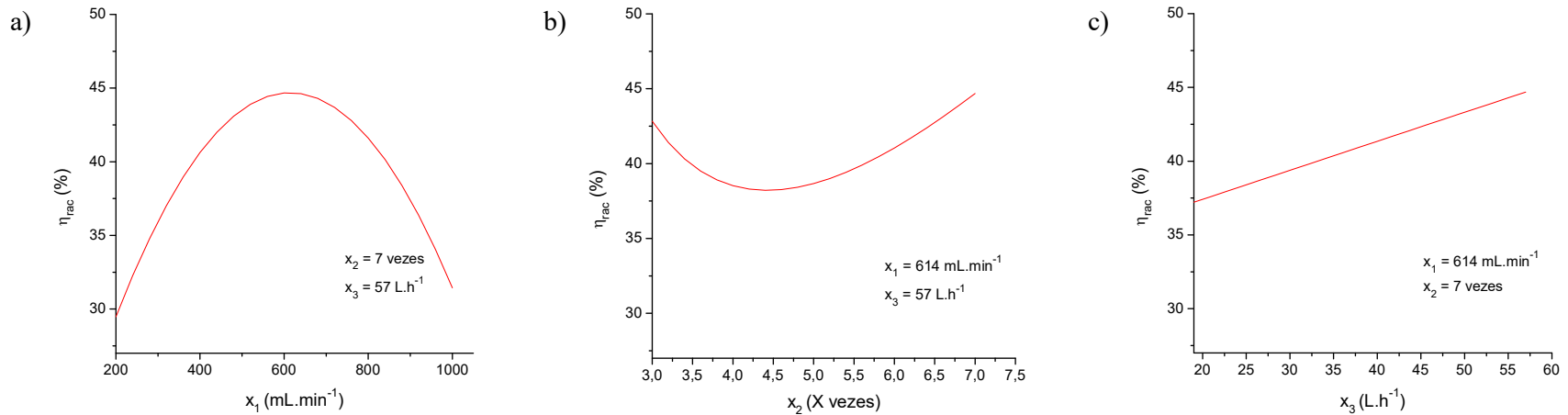


Figura 5.15 - Variação da eficiência exergética racional em função das variáveis de otimização. a) vazão de ar (x_1). b) fator de concentração do hidrolisado (x_2). c) fluxo de fluidização (x_3).

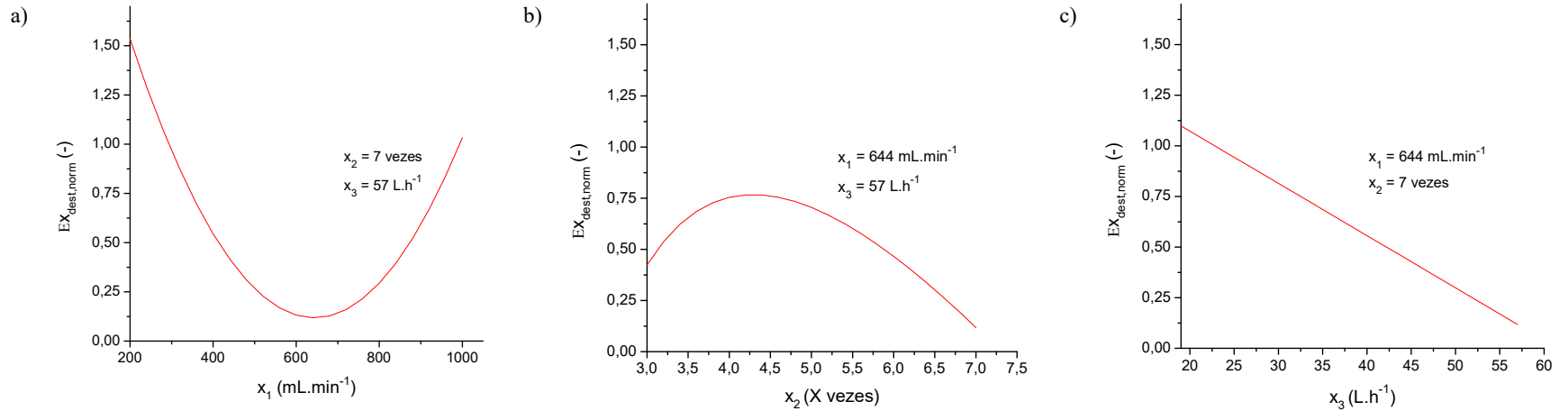


Figura 5.16 - Variação da exergia destruída normalizada em função das variáveis de otimização. a) vazão de ar (x_1). b) fator de concentração do hidrolisado (x_2). c) fluxo de fluidização (x_3).

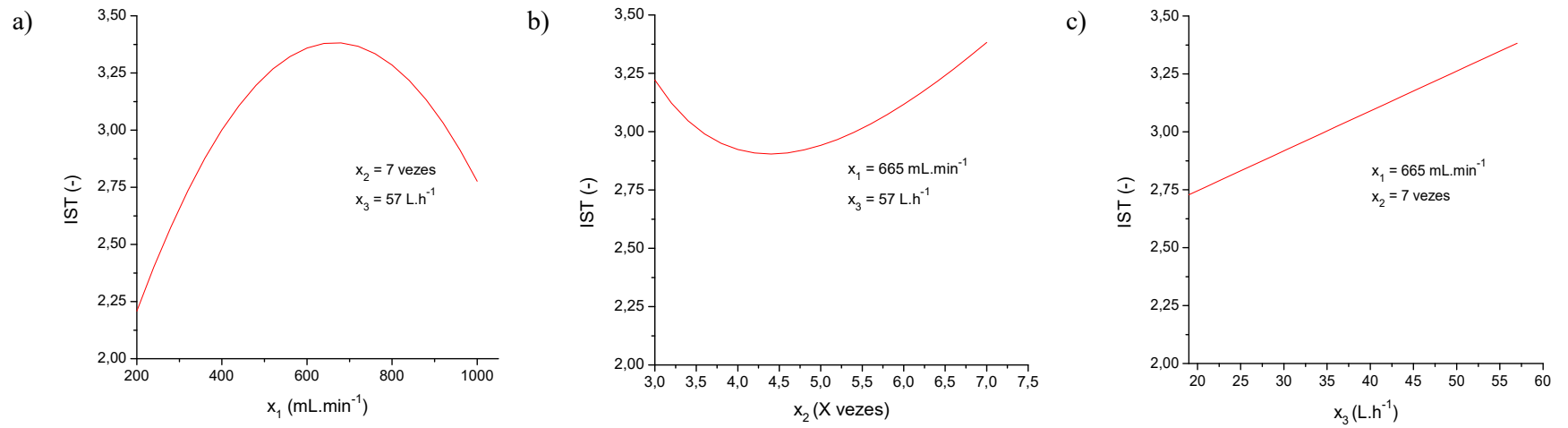


Figura 5.17 - Variação do índice de sustentabilidade termodinâmica em função das variáveis de otimização. a) vazão de ar (x_1). b) fator de concentração do hidrolisado (x_2). c) fluxo de fluidização (x_3).

5.4.5. Otimização Multiobjetivo

Para o processo de produção de xilitol em estudo, qualquer parâmetro exergético pode ser selecionado para a otimização multiobjetivo, uma vez que os valores ótimos das variáveis estudadas foram coincidentes (Tabela 5.32). A associação entre ($Y_{P/S}$) e o *IST* é interessante do ponto de vista de sustentabilidade, pois a otimização multiobjetivo tem como critério aspectos de produtividade e uso racional dos recursos disponibilizados ao fermentador. Assim, na formulação multiobjetivo, o *IST* e o $Y_{P/S}$ foram otimizados simultaneamente utilizando o método da soma ponderada.

A primeira função-objetivo, $f_1(x)$, busca a maximização do *IST* do processo, a qual é descrita pelo modelo *IST3* (Tabela 5.31). A segunda função-objetivo, $f_2(x)$, busca a maximização do $Y_{P/S}$ do processo, a qual é descrita pelo modelo *FRX1* (Tabela 5.31).

A resolução do problema de otimização envolveu a maximização de $U(x)$ (Equação 2.10) para diferentes coeficientes de ponderação α entre 0 e 1. Dessa forma, diferentes soluções foram geradas a partir da Equação 2.10, determinando o conjunto Pareto-ótimo. É importante destacar que, todas as soluções integrantes do conjunto Pareto-ótimo são soluções aceitáveis e, portanto, não é possível definir se alguma delas é absolutamente melhor do que qualquer outra (TALBI, 2009). A decisão sobre a melhor resposta está vinculada ao responsável pela tomada de decisão. Os resultados otimizados são apresentados na Tabela 5.33. Já a Figura 5.18 mostra o conjunto Pareto-ótimo resultante do método de ponderação dos objetivos.

Tabela 5.33 - Soluções do conjunto Pareto-ótimo obtidas para a otimização multiobjetivo proposta, considerando diferentes valores de coeficientes de ponderação (α)

α^*	Variáveis operacionais			Parâmetros de desempenho	
	x_1	x_2	x_3	$IST (f_1)$	$Y_{P/S} (f_2)$
1	664,9303	7,0000	57,0000	3,3783	0,6853
0,9	661,3624	7,0000	57,0000	3,3782	0,6865
0,8	656,9955	7,0000	57,0000	3,3780	0,6881
0,7	651,5319	7,0000	57,0000	3,3773	0,6899
0,6	644,5084	7,0000	56,9999	3,3760	0,6923
0,5	635,1679	7,0000	56,9999	3,3735	0,6953
0,4	622,1984	7,0000	56,9997	3,3684	0,6994
0,39	620,6230	7,0000	56,9996	3,3676	0,6999
0,38	618,9855	7,0000	56,9994	3,3668	0,7004
0,37	617,2827	7,0000	56,9990	3,3660	0,7009
0,36	615,5116	7,0000	56,9970	3,3650	0,7015
0,35	614,7669	7,0000	55,4449	3,3379	0,7163
0,34	614,9819	7,0000	52,6785	3,2904	0,7413
0,33	614,9261	7,0000	50,4325	3,2516	0,7608
0,32	614,6521	7,0000	48,5640	3,2193	0,7764
0,31	614,1904	7,0000	46,9785	3,1918	0,7891
0,30	613,5650	7,0000	45,6127	3,1679	0,7996
0,29	612,7888	7,0000	44,4211	3,1469	0,8083
0,28	611,8699	7,0000	43,3705	3,1283	0,8158
0,27	610,8125	7,0000	42,4360	3,1116	0,8221
0,26	609,6174	7,0000	41,5986	3,0965	0,8276
0,25	608,2833	7,0000	40,8432	3,0827	0,8323
0,24	606,8060	7,0000	40,1583	3,0700	0,8364
0,23	605,1795	7,0000	39,5341	3,0582	0,8400
0,22	603,3977	7,0000	38,9629	3,0472	0,8432
0,21	601,4445	7,0000	38,4381	3,0368	0,8461
0,20	599,3132	7,0000	37,9548	3,0270	0,8486
0,19	596,9874	7,0000	37,5084	3,0176	0,8509
0,18	594,4498	7,0000	37,0948	3,0086	0,8529
0,17	591,6802	7,0000	36,7113	2,9998	0,8548
0,16	588,6594	7,0000	36,3553	2,9913	0,8565
0,15	585,3546	7,0000	36,0240	2,9828	0,8580
0,14	581,7388	7,0000	35,7157	2,9743	0,8595
0,13	577,7770	7,0000	35,4288	2,9657	0,8608
0,12	573,4300	7,0000	35,1618	2,9569	0,8621
0,11	568,6534	7,0000	34,9135	2,9477	0,8633
0,10	563,3984	7,0000	34,6829	2,9381	0,8644
0,09	557,6110	7,0000	34,4691	2,9279	0,8655
0,08	551,2334	7,0000	34,2712	2,9168	0,8665
0,07	544,2059	7,0000	34,0886	2,9048	0,8675
0,06	536,4695	7,0000	33,9206	2,8914	0,8684
0,05	527,9715	7,0000	33,7665	2,8765	0,8693
0,04	518,6717	7,0000	33,6255	2,8598	0,8700
0,03	508,5527	7,0000	33,4965	2,8410	0,8707
0,02	497,6285	7,0000	33,3783	2,8198	0,8713
0,01	485,9556	7,0000	33,2694	2,7960	0,8716
0	473,6382	7,0000	33,1680	2,7695	0,8718

* $\alpha_1 = \alpha$ e $\alpha_2 = (1 - \alpha)$. x_1 : vazão de ar ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). x_2 : fator de concentração. x_3 : fluxo de fluidização ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$).

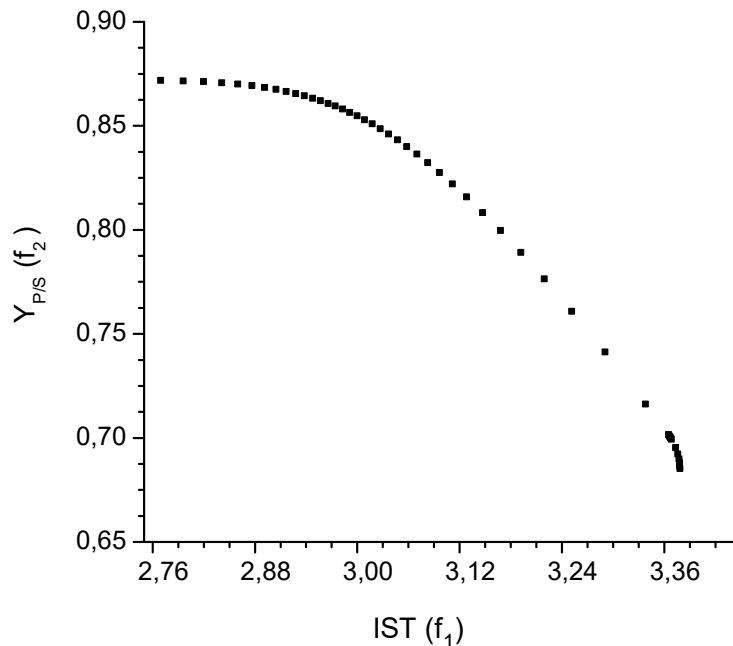


Figura 5.18 - Distribuição de soluções na Fronteira de Pareto-ótima obtidas para a otimização multiobjetivo proposta, considerando como parâmetros de desempenho o índice de sustentabilidade termodinâmica (*IST*) e o fator de rendimento em xilitol $Y_{P/S}$.

Com relação aos valores ótimos das variáveis manipuladas, verifica-se que x_1 (vazão de ar) variou dentro de todo o intervalo de α testado, enquanto a variável x_3 (fluxo de fluidização) manteve-se constante e igual a 57 L.h^{-1} para valores de α entre $0,36 - 1$, conforme mostra a Tabela 5.33 e Figura 5.19. A variável x_2 manteve-se fixa no seu valor máximo dentro do intervalo de α testado (Tabela 5.33).

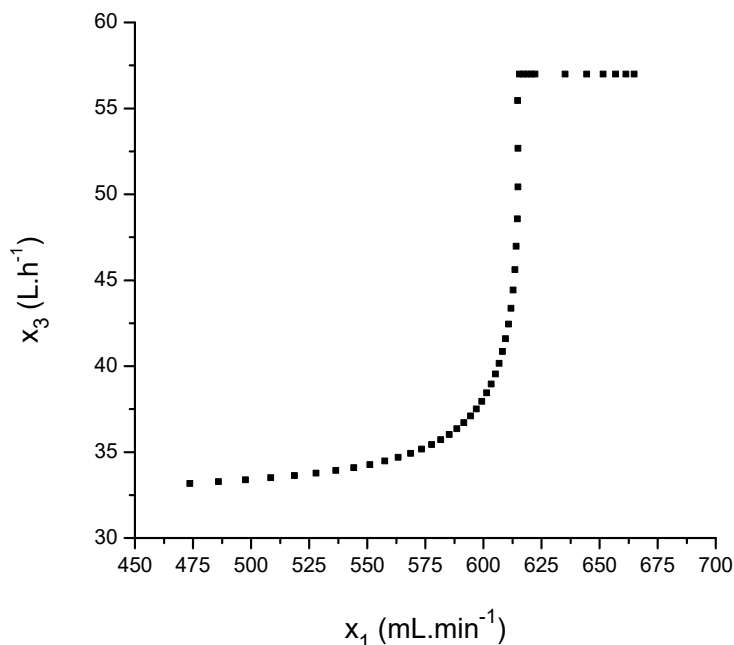


Figura 5.19. Plano das variáveis x_1 (vazão de ar) e x_3 (fluxo de fluidização) resultantes do problema de otimização multiobjetivo para $0 \leq \alpha \leq 1$.

As soluções obtidas para o *IST* variaram de um valor mínimo de 2,77 a um valor máximo de 3,38 (Tabela 5.33). Quanto ao $Y_{P/S}$, os valores variaram de 0,68 a 0,87 (Tabela 5.33).

Os resultados do problema de otimização também mostram que houve uma pequena variação nos parâmetros de desempenho obtidos para valores de α entre 0,36 e 1, uma vez que apenas a variável x_1 sofreu mudanças em seus valores dentro deste intervalo (Tabela 5.33). Por outro lado, para valores de α inferiores a 0,36, apenas o valor da variável x_2 se manteve constante nas soluções ótimas obtidas, resultando em incrementos maiores nos valores dos parâmetros de desempenho em resposta à variação dos coeficientes de ponderação (Tabela 5.33).

5.5. CONCLUSÕES

A análise exergética aliada a otimização mostrou ser uma alternativa ou um complemento promissor no desenvolvimento de sistemas fermentativos para a produção de xilitol sob o ponto de sustentabilidade.

Com relação a análise exergética, verificam-se na literatura várias definições de eficiência, não havendo um método padrão para o cálculo. Neste estudo, a eficiência definida em função somente dos produtos desejados mostrou ser mais efetiva para avaliar o desempenho do biorreator que a metodologia clássica, possibilitando melhores informações sobre as perdas de exergia e o desempenho de conversão em xilitol no biorreator frente as condições operacionais estudadas. Foi verificado ainda que as variáveis de processo afetam a exergia destruída durante o processo de fermentação, sugerindo potencial aplicação da análise exergética como ferramenta de otimização para melhoria do desempenho da fermentação. No entanto, a exergia destruída sozinha não forneceu informações claras sobre as imperfeições termodinâmicas do sistema. Isso pois, o conteúdo exergético disponibilizado ao biorreator é uma variável operacional e, portanto, a destruição de exergia pode ser proporcional a exergia fornecida para o sistema. Por outro lado, a exergia destruída normalizada mostrou ser útil para avaliar, simultaneamente, critérios de bioconversão e irreversibilidades do sistema, uma vez que este parâmetro foi definido considerando a relação entre ambos fatores. Assim, a otimização deste parâmetro possibilita que o sistema seja melhorado através da redução da destruição de exergia e do aumento do rendimento de xilitol, simultaneamente. Já o *IST*, prioriza o uso termodinamicamente eficiente dos recursos disponibilizados ao fermentador em detrimento da produção de xilitol.

O problema de otimização da produção de xilitol é multiobjetivo, considerando a abordagem de rendimento e exergia. Dessa forma, é desejável para sua produção sustentável a otimização simultânea de ambos os critérios. Foi possível determinar o conjunto Pareto-ótimo para o problema de otimização multiobjetivo utilizando o método da soma ponderada. As soluções empregando-se valores de α entre 0,18 e 0,38 são sugeridas como condições ótimas do processo de produção de xilitol, uma vez que apresentam valores de $Y_{P/S}$ e *IST* mais equilibrados. Neste intervalo, as condições otimizadas das variáveis manipuláveis são: $594 \leq x_1 \leq 619 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $x_2 = 7 \text{ vezes}$ e $37 \leq x_3 \leq 57 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. A decisão sobre a melhor resposta está vinculada ao responsável pela tomada de decisão.

6 – CONCLUSÕES GERAIS

O volume de publicações relacionadas aos modelos de predição de exergia química padrão de diferentes compostos é bastante vasto. No entanto, neste estudo foi constatada clara escassez de modelos específicos para a descrição de exergia para moléculas de relevância em processos biotecnológicos quando comparado a outros campos. Existe uma grande oportunidade para pesquisadores que desejam explorar esse tema, principalmente para compostos orgânicos puros e proteínas.

O modelo de predição proposto neste trabalho pode ser utilizado para estimar a exergia química específica de compostos orgânicos puros e macromoléculas de relevância biotecnológica dentro dos intervalos estabelecidos de C, H, O, N e S ($0,00\% \leq C \leq 95,02\%$, $2,24\% \leq H \leq 16,76\%$, $0,00\% \leq O \leq 71,08\%$, $0,00\% \leq N \leq 87,42\%$, $0,00\% \leq S \leq 68,08$).

Com relação à análise termodinâmica da produção de xilitol, foi possível demonstrar que a metodologia proposta é uma ferramenta útil no estudo de variáveis de processo, contribuindo para o uso otimizado dos recursos disponibilizados ao biorreator. A faixa ideal das variáveis de operação do biorreator é: $594 \leq x_1 \leq 619 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $x_2 = 7 \text{ vezes}$ e $37 \leq x_3 \leq 57 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

A metodologia proposta para a produção de xilitol pode ser adaptada para avaliar outros processos, sendo que os parâmetros de desempenho determinados podem ser utilizados para comparar a performance de variados tipos de configurações de biorreatores, condições de processo, matérias-primas e microrganismos.

Dada a escassez considerável de publicações dedicadas à processos de conversão de biomassa em produtos químicos de alto valor, em oposição à produção de energia e combustíveis, encoraja-se a realização de novas pesquisas envolvendo os conceitos de exergia na avaliação dos processos.

Recomenda-se em trabalhos futuros, a avaliação de processos que envolvam outros componentes exergéticos, além da exergia química.

Recomenda-se ainda, que pesquisas futuras realizem a otimização dos processos fermentativos considerando também abordagens exergoeconômicas e exergoambientais, a fim de identificar processos mais econômicos e ecologicamente corretos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, S.; MOVAGHARNEJAD, K.; GHASEMITABAR, H. Estimation of the enthalpy of vaporization at normal boiling temperature of organic compounds by a new group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, v. 473, p. 166–174, 2018.

AGHBASHLO, M.; HOSSEINPOUR, S.; TABATABAEI, M.; MOJARAB SOUFIYAN, M. Multi-objective exergetic and technical optimization of a piezoelectric ultrasonic reactor applied to synthesize biodiesel from waste cooking oil (WCO) using soft computing techniques. *Fuel*, v. 235, p. 100–112, 2019a.

AGHBASHLO, M.; HOSSEINPOUR, S.; TABATABAEI, M.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S. Multi-objective exergoeconomic and exergoenvironmental optimization of continuous synthesis of solketal through glycerol ketalization with acetone in the presence of ethanol as co-solvent. *Renew Energy*, v. 130, p. 735–748, 2019b.

AGHBASHLO, M.; HOSSEINPOUR, S.; TABATABAEI, M.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. On the exergetic optimization of continuous photobiological hydrogen production using hybrid ANFIS-NSGA-II (adaptive neuro-fuzzy inference system-non-dominated sorting genetic algorithm-II). *Energy*, v. 96, p. 507–520, 2016a.

AGHBASHLO, M.; MANDEGARI, M.; TABATABAEI, M.; FARZAD, S.; MOJARAB SOUFIYAN, M.; GÖRGENS, J. F. Exergy analysis of a lignocellulosic-based biorefinery annexed to a sugarcane mill for simultaneous lactic acid and electricity production. *Energy*, v. 149, p. 623–638, 2018a.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; DADAK, A.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. Exergy-based performance analysis of a continuous stirred bioreactor for ethanol and acetate fermentation from syngas via Wood-Ljungdahl pathway. *Chemical Engineering Science*, v. 143, p. 36–46, 2016b.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; HOSSEINI, S. S.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. Exergy analysis for decision making on operational condition of a continuous photobioreactor for hydrogen production via WGS reaction. *Int J Hydrog Energy*, v. 41, p. 2354–2366, 2016c.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; HOSSEINPOUR, S.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S. Multi-objective exergy-based optimization of continuous glycerol ketalization to synthesize solketal as a biodiesel additive in subcritical acetone. *Energy Conversion and Management*, v. 160, p. 251–261, 2018b.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; KARIMI, K. Exergy-based sustainability assessment of ethanol production via *Mucor indicus* from fructose, glucose, sucrose, and molasses. *Energy*, v. 98, p. 240–252, 2016.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; KARIMI, K.; MOHAMMADI, M. Effect of phosphate concentration on exergetic-based sustainability parameters of glucose fermentation by *Ethanolica mucor indicus*. *Sustainable Production and Consumption*, v. 9, p. 28–36, 2017.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S. Exergy-based sustainability analysis of acetins synthesis through continuous esterification of glycerol in acetic acid using Amberlyst®36 as catalyst. *Journal of Cleaner Production*, v. 183, p. 1265–1275, 2018c.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S.; VALIJANIAN, E. Exergy-based optimization of a continuous reactor applied to produce value-added chemicals from glycerol through esterification with acetic acid. *Energy*, v. 150, p. 351–362, 2018d.

ALBUQUERQUE, T. L. De; DA SILVA, I. J.; DE MACEDO, G. R.; ROCHA, M. V. P. Biotechnological production of xylitol from lignocellulosic wastes: A review. *Process Biochemistry*, v. 49, n. 11, p. 1779–1789, 2014.

ANACLETO, T. F.; SILVA, A. E. G. O.; SILVA, S. R.; COSTA JUNIOR, E. F.; COSTA, A. O. S. Chemical exergy influence in the exergetic analysis of a real clinker rotary kiln. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 38, p. 197–214, 2021.

BAJPAI, P. Industrial sustainability and biotechnology. In: BAJPAI, P. (Ed.). *Biotechnology in the Chemical Industry*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 15–21.

BARATI, M. R.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H.; TABATABAEI, M.; SHARIFI, M.; JAVADIRAD, G.; DADAK, A.; MOJARAB SOUFIYAN, M. Comprehensive exergy analysis

of a gas engine-equipped anaerobic digestion plant producing electricity and biofertilizer from organic fraction of municipal solid waste. *Energy Convers Manag*, v. 151, p. 753–763, 2017.

BEJAN, A.; TSATSARONIS, G.; MORAN, M. **Thermal Design and Optimization**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

BÖSCH, P.; MODARRESI, A.; FRIEDL, A. Comparison of combined ethanol and biogas polygeneration facilities using exergy analysis. *Appl. Therm. Eng.*, v. 37, p. 19–29, 2012.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, v. 81, p. 1051–1063, 2002.

CHEN, L.; ZHANG, H.; LIU, Q.; PANG, X.; ZHAO, X.; YANG, H. Sanitising efficacy of lactic acid combined with low-concentration sodium hypochlorite on *Listeria innocua* in organic broccoli sprouts. *Int J Food Microbiol*, v. 295, p. 41–48, 2019.

CONSTANTINO, L.; GANI, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE J*, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, 1994.

DADAK, A.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. Using exergy to analyse the sustainability of fermentative ethanol and acetate production from syngas via anaerobic bacteria (*Clostridium ljungdahlii*). *Sustain. Energy Technol. Assess.*, v. 15, p. 11–19, 2016a.

DADAK, A.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. Exergy-based sustainability assessment of continuous photobiological hydrogen production using anaerobic bacterium *Rhodospirillum rubrum*. *Journal of Cleaner Production*, v. 139, p. 157–166, 2016b.

DASGUPTA, D.; BANDHU, S.; ADHIKARI, D. K.; GHOSH, D. Challenges and prospects of xylitol production with whole cell bio-catalysis: A review. *Microbiological Research*, v. 197, p. 9–21, 2017.

DEĞERLİ, B.; KÜÇÜK, K.; SORGÜVEN, E.; ÖZILGEN, M. Thermodynamic analysis of serogroup C antigen production by *Neisseria meningitidis*. *Int. J. Exergy*, v. 16, n. 1, p. 1–21, 2015a.

DEĞERLI, B.; NAZIR, S.; SORGÜVEN, E.; HITZMANN, B.; ÖZILGEN, M. Assessment of the energy and exergy efficiencies of farm to fork grain cultivation and bread making processes in Turkey and Germany. *Energy*, v. 93, p. 421–434, 2015b.

DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; VAN DE VELDE, B. Exergy-based efficiency and renewability assessment of biofuel production. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 10, p. 3878–3882, 2005.

DINCER, I.; CENGEL, Y. A. Energy, entropy and exergy concepts and their roles in thermal engineering. *Entropy*, v. 3, p. 116–149, 2001.

DINCER, I.; ROSEN, M. A. Thermodynamic aspects of renewables and sustainable development. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, v. 9, n. 2, p. 169–189, 2005.

DOMALSKI, E. S. Selected values of heats of combustion and heats of formation of organic compounds containing the elements C, H, N, O, P, and S. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 1, n. 2, p. 221–277, 1972.

EL-SHAFIE, M.; KAMBARA, S.; HAYAKAWA, Y.; HUSSIEN, A. A. Integration between energy and exergy analyses to assess the performance of furnace regenerative and ammonia decomposition systems. *Renewable Energy*, v. 175, p. 232–243, 2021.

FINKE, H. L.; SCOTT, D. W.; GROSS, M. E.; WADDINGTON, G.; HUFFMAN, H. M. The entropy and vapor pressure of 1-pentanethiol. *Journal of the American Chemical Society*, v. 74, p. 2804–2806, 1952.

FLÓREZ-ORREGO, D.; DE OLIVEIRA JUNIOR, S. Modeling and optimization of an industrial ammonia synthesis unit: An exergy approach. *Energy*, v. 137, p. 234–250, 2017.

FONSECA, B. G. **Destoxificação biológica de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras *Issatchenkia occidentalis* e *Issatchenkia orientalis***. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GHARAGHEIZI, F.; ILANI-KASHKOULI, P.; HEDDEN, R. C. Standard molar chemical exergy: A new accurate model. *Energy*, v. 158, p. 924–935, 2018.

GOLI, J. K.; HAMEEDA, B. Production of xylitol and ethanol from acid and enzymatic hydrolysates of *Typha latifolia* by *Candida tropicalis* JFH5 and *Saccharomyces cerevisiae* VS3. n. 0123456789, 2021.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.

HEPBASLI, A. A key review on exergetic analysis and assessment of renewable energy resources for a sustainable future. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, v. 12, p. 593–661, 2008.

HIMABINDU, K.; GUMMADI, S. Effect of $k_L a$ and fed-batch strategies for enhanced production of xylitol by *Debaryomyces nepalensis* NCYC 3413. *British Biotechnology Journal*, v. 5, n. 1, p. 24–36, 2015.

HOSSEINI, S. S.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. Exergy analysis of biohydrogen production from various carbon sources via anaerobic photosynthetic bacteria (*Rhodospirillum rubrum*). *Energy*, v. 93, p. 730–739, 2015.

HOSSEINPOUR, S.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; YOUNESI, H.; MEHRPOOYA, M.; RAMAKRISHNA, S. Multi-objective exergy-based optimization of a continuous photobioreactor applied to produce hydrogen using a novel combination of soft computing techniques. *Int J Hydrog Energy*, v. 42, p. 8518–8529, 2017.

IRMAK, S.; CANISAG, H.; VOKOUN, C.; MERYEMOGLU, B. Xylitol production from lignocellulosics: Are corn biomass residues good candidates? *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 11, p. 220–223, 2017.

JABER, M.; BABE, W.; SAUER, E.; GROSS, J.; LUGO, R.; HEMPTINNE, J. C. De. An improved group contribution method for PC-SAFT applied to branched alkanes: Data analysis and parameterization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 473, p. 183–191, 2018.

JAIN, V.; GHOSH, S. Biotransformation of lignocellulosic biomass to xylitol: an overview. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021.

JHAMB, S.; LIANG, X.; GANI, R.; HUKKERIKAR, A. S. Estimation of physical properties of amino acids by group-contribution method. *Chem. Eng. Sci.*, v. 175, p. 148–161, 2018.

- JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chem Eng Commun*, v. 57, p. 233–243, 1987.
- KANG, Q.; TAN, T. Exergy and CO₂ analyses as key tools for the evaluation of bio-ethanol production. *Sustainability (Switzerland)*, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2016.
- KANOGLU, M.; DINCER, I.; CENGEL, Y. A. Exergy for better environment and sustainability. *Environment, Development and Sustainability*, v. 11, n. 5, p. 971–988, 2009.
- KOTAS, T. J. Nomenclature for exergy analysis. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, v. 209, n. 4, p. 275–280, 1995.
- LI, Z.; GUO, X.; FENG, X.; LI, C. An environment friendly and efficient process for xylitol bioconversion from enzymatic corncob hydrolysate by adapted *Candida tropicalis*. *Chemical Engineering Journal*, v. 263, p. 249–256, 2015.
- LIDÉN, G.; VILLADSEN, J.; NIELSEN, J. **Bioreaction Engineering Principles**. 3. ed. New York: Springer, 2011.
- LIU, F.; CHEN, G.; YAN, B.; MA, W.; CHENG, Z.; HOU, L. Exergy analysis of a new lignocellulosic biomass-based polygeneration system. *Energy*, v. 140, p. 1087–1095, 2017.
- LOKKO, Y.; HEIJDE, M.; SCHEBESTA, K.; SCHOLTÈS, P.; VAN MONTAGU, M.; GIACCA, M. Biotechnology and the bioeconomy - Towards inclusive and sustainable industrial development. *New Biotechnology*, v. 40, p. 5–10, 2018.
- LÓPEZ-LINARES, J. C.; ROMERO, I.; CARA, C.; CASTRO, E.; MUSSATTO, S. I. Xylitol production by *Debaryomyces hansenii* and *Candida guilliermondii* from rapeseed straw hemicellulosic hydrolysate. *Bioresource Technology*, v. 247, p. 736–743, 2018.
- LUIS, P. Exergy as a tool for measuring process intensification in chemical engineering. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 88, n. 11, p. 1951–1958, 2013.
- LYTHCKE-JØRGENSEN, C.; HAGLIND, F.; CLAUSEN, L. R. Exergy analysis of a combined heat and power plant with integrated lignocellulosic ethanol production. *Energy Convers. Manag.*, v. 85, p. 817–827, 2014.

MADY, C. E. K.; JUNIOR, S. O. Human body exergy metabolism. *Int. J. Thermodynamics*, v. 16, n. 2, p. 73–80, 2013.

MARLER, R. T.; ARORA, J. S. Survey of multi-objective optimization methods for engineering. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, v. 26, p. 369–395, 2004.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, v. 184, p. 183–208, 2001.

MICHAÏLOS, S.; PARKER, D.; WEBB, C. Design, Sustainability Analysis and Multiobjective Optimisation of Ethanol Production via Syngas Fermentation. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, p. 865–876, 2019.

MORAN, M. J. **Availability analysis: a guide to efficient engineering use**. New Jersey: Prentice Hall, 1982.

MORRIS, D. R.; SZARGUT, J. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. *Energy*, v. 11, n. 8, p. 733–755, 1986.

MU, T.; TAN, S.; XUE, Y. The amino acid composition, solubility and emulsifying properties of sweet potato protein. *Food Chemistry*, v. 112, p. 1002–1005, 2009.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: A review. *Bioresource Technology*, v. 93, n. 1, p. 1–10, 2004.

NARISSETY, V.; CASTRO, E.; DURGAPAL, S.; COULON, F.; JACOB, S.; KUMAR, D.; AWASTHI, M. K.; PANT, K. K.; PARAMESWARAN, B.; KUMAR, V. High level xylitol production by *Pichia fermentans* using non-detoxified xylose-rich sugarcane bagasse and olive pits hydrolysates. *Bioresource Technology*, v. 342, p. 126005, 2021.

NIQUINI, G. R.; SILVA, S. R.; COSTA, E. F.; COSTA, A. O. S. Feedstock and inoculum characteristics and process parameters as predictors for methane yield in mesophilic solid-state anaerobic digestion. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, v. 91, n. 4, 2019.

NOGUEIRA, A. R.; DONKE, A. C. G.; MATSUURA, M. I. S. F.; MATAI, P. H. L. S.;

KULAY, L. Use of Environmental and Thermodynamic Indicators to Assess the Performance of an Integrated Process for Ethanol Production. *Environment and Natural Resources Research*, v. 4, n. 4, p. 59–74, 2014.

NUMMEDAL, L.; KJELSTRUP, S.; COSTEA, M. Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with a constant heat-transfer coefficient: the Ammonia Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1044–1056, 2003.

OFORI-BOATENG, C.; KEAT, T. L.; JITKANG, L. Feasibility study of microalgal and jatropha biodiesel production plants: Exergy analysis approach. *Applied Thermal Engineering*, v. 36, n. 1, p. 141–151, 2012.

OFORI-BOATENG, C.; LEE, K. T. An oil palm-based biorefinery concept for cellulosic ethanol and phytochemicals production: Sustainability evaluation using exergetic life cycle assessment. *Applied Thermal Engineering*, v. 62, p. 90–104, 2014a.

OFORI-BOATENG, C.; LEE, K. T. An oil palm-based biorefinery concept for cellulosic ethanol and phytochemicals production: Sustainability evaluation using exergetic life cycle assessment. *Appl. Therm. Eng.*, v. 62, p. 90–104, 2014b.

OJEDA, K. A.; SÁNCHEZ, E. L.; SUAREZ, J.; AVILA, O.; QUINTERO, V.; EL-HALWAGI, M.; KAFAROV, V. Application of computer-aided process engineering and exergy analysis to evaluate different routes of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 2768–2772, 2011.

OJEDA, K.; SÁNCHEZ, E.; KAFAROV, V. Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass - Application of exergy analysis. *Energy*, v. 36, p. 2119–2128, 2011.

ÖZILGEN, M.; SORGÜVEN, E. Energy and exergy utilization, and carbon dioxide emission in vegetable oil production. *Energy*, v. 36, p. 5954–5967, 2011.

PAL, S.; MONDAL, A. K.; SAHOO, D. K. Molecular strategies for enhancing microbial production of xylitol. *Process Biochemistry*, v. 51, n. 7, p. 809–819, 2016.

PALACIOS-BERECHÉ, R.; MOSQUEIRA-SALAZAR, K. J.; MODESTO, M.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; SERRA, L. M.; LOZANO, M. A. Exergetic analysis of the integrated first-

and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy*, v. 62, p. 46–61, 2013.

PAPPU, S. M. J.; GUMMADI, S. N. Effect of cosubstrate on xylitol production by *Debaryomyces nepalensis* NCYC 3413: A cybernetic modelling approach. *Process Biochemistry*, v. 69, n. March, p. 12–21, 2018.

PETERS, J. F.; PETRAKOPOULOU, F.; DUFOUR, J. Exergetic analysis of a fast pyrolysis process for bio-oil production. *Fuel Process. Technol.*, v. 119, p. 245–255, 2014.

PTASINSKI, K. **Efficiency of biomass energy: An energy approach to biofuels, power, and biorefineries**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

PTASINSKI, K. J.; PRINS, M. J.; PIERIK, A. Exergetic evaluation of biomass gasification. *Energy*, v. 32, p. 568–574, 2007.

RAO, V. L.; GOLI, J. K.; GENTELA, J.; KOTI, S. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. *Bioresource Technology*, v. 213, p. 299–310, 2016.

REN, L.; SUN, X.; ZHANG, L.; HUANG, H.; ZHAO, Q. Exergy analysis for docosahexaenoic acid production by fermentation and strain improvement by adaptive laboratory evolution for *Schizochytrium* sp. *Bioresour. Technol.*, v. 298, p. 122562, 2020.

RIVERO, R.; GARFIAS, M. Standard chemical exergy of elements updated. *Energy*, v. 31, p. 3310–3326, 2006.

ROVAS, D.; ZABANIOTOU, A. Exergy analysis of a small gasification-ICE integrated system for CHP production fueled with Mediterranean agro-food processing wastes: The SMART-CHP. *Renew. Energy*, v. 83, p. 510–517, 2015.

SANTOS, J. C.; SILVA, S. S.; MUSSATTO, S. I.; CARVALHO, W.; CUNHA, M. A. A. Immobilized cells cultivated in semi-continuous mode in a fluidized bed reactor for xylitol production from sugarcane bagasse. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 21, n. 4, p. 531–535, 2005.

SARROUH, B. **Estudo da produção biotecnológica de xilitol em reator de leito fluidizado utilizando bagaço de cana-de-açúcar e células imobilizadas: Avaliação de parâmetros**

operacionais e viabilidade econômica. 2009. 185 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SARROUH, B. F.; DA SILVA, S. S. Evaluation of the performance of a three-phase fluidized bed reactor with immobilized yeast cells for the biotechnological production of xylitol. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 6, 2008.

SARROUH, B. F.; SANTOS, D. T.; SILVA, S. S. Biotechnological production of xylitol in a three-phase fluidized bed bioreactor with immobilized yeast cells in Ca-alginate beads. v. 2, p. 759–763, 2007.

SCIACOVELLI, A.; VERDA, V.; SCIUBBA, E. Entropy generation analysis as a design tool - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 1167–1181, 2015.

SCOTT, D. W.; DOUSLIN, D. R.; FINKE, H. L.; HUBBARD, W. N.; MESSERLY, J. F.; HOSSENLOPP, I. A.; MCCULLOUGH, J. P. 2-methyl-2-butanethiol: chemical thermodynamic properties and rotational isomerism. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 66, n. 7, p. 1334–1341, 1962.

SCOTT, D. W.; FINKE, H. L.; HUBBARD, W. N.; MCCULLOUGH, J. P.; KATZ, C.; GROSS, M. E.; MESSERLY, J. F.; PENNINGTON, R. E.; WADDINGTON, G. Thiacyclobutane: heat capacity, heats of transition, fusion and vaporization, vapor pressure, entropy, heat of formation and thermodynamic functions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, p. 2795–2800, 1953.

SHARIFIAN, S.; MADADKHANI, M.; RAHIMI, M.; MIR, M.; BAGHBAN, A. QSPR based ANFIS model for predicting standard molar chemical exergy of organic materials. *Petroleum Science and Technology*, v. 37, p. 2174–2181, 2019.

SHIEH, J. H.; FAN, L. T. Estimation of energy (enthalpy) and exergy (availability) contents in structurally complicated materials. *Energy Sources*, v. 6, p. 1–46, 1982.

SILVA, P. M. **Isolado protéico de farelo de arroz: obtenção, propriedades funcionais e aplicação.** 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

SILVA, S. R.; ANACLETO, T. F.; COSTA, E. F.; SARROUH, B.; COSTA, A. O. S. Análise comparativa dos métodos de estimação de propriedades termodinâmicas para compostos presentes em processos biotecnológicos. In: X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Nova Friburgo - RJ - Brasil. *Anais...* Nova Friburgo - RJ - Brasil: 2019.

SILVA, S. R.; ANACLETO, T. F.; COSTA JR, E. F.; SARROUH, B.; COSTA, A. O. S. Determination of chemical exergy for compounds of biotechnological interest using different estimation methodologies. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 37, p. 607–615, 2020.

SILVA, S. R.; BONANATO, G.; COSTA JR, E. F.; SARROUH, B.; COSTA, A. O. S. da. Specific chemical exergy prediction for biological molecules using hybrid models. *Chemical Engineering Science*, v. 235, p. 116462, 2021.

SILVA, S. R.; NIQUINI, G. R.; TURETTA, L. F.; ANDRÉA, O. S. Aplicação da propriedade termodinâmica exergia na avaliação de processos de produção de etanol lignocelulósico: uma revisão. *virtual magazine of chemical*, v. 10, n. 5, p. 1263–1279, 2018.

SINGH, G.; SINGH, P. J.; TYAGI, V. V.; BARNWAL, P.; PANDEY, A. K. Exergy and thermo-economic analysis of ghee production plant in dairy industry. *Energy*, v. 167, p. 602–618, 2019.

SOHEL, M. I.; JACK, M. W. Thermodynamic analysis of lignocellulosic biofuel production via a biochemical process: Guiding technology selection and research focus. *Bioresour. Technol.*, v. 102, p. 2617–2622, 2011.

SOHEL, M. I.; JACK, M. W. Thermodynamic analysis of a high-yield biochemical process for biofuel production. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 406–412, 2012.

SONG, G.; XIAO, J.; ZHAO, H.; SHEN, L. A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. *Energy*, v. 40, p. 164–173, 2012.

SORGÜVEN, E.; ÖZILGEN, M. Thermodynamic assessment of algal biodiesel utilization. *Renewable Energy*, v. 35, p. 1956–1966, 2010.

SORGÜVEN, E.; ÖZILGEN, M. Energy utilization, carbon dioxide emission, and exergy loss in flavored yogurt production process. *Energy*, v. 40, p. 214–225, 2012.

SOUFIYAN, M. M.; AGHBASHLO, M.; MOBILI, H. Exergetic performance assessment of a long-life milk processing plant: a comprehensive survey. *J. Clean. Prod.*, v. 140, p. 590–607, 2017.

SPEIGHT, J. G. **Lange's handbook of chemistry**. Sixteenth ed. New York: McGraw-Hill Education, 2005.

STEPANOV, V. S. Chemical energies and exergies of fuels. *Energy*, v. 20, n. 3, p. 235–242, 1995.

STRAATHOF, A. J. J.; WAHL, S. A.; BENJAMIN, K. R.; TAKORS, R.; WIERCKX, N.; NOORMAN, H. J. Grand Research Challenges for Sustainable Industrial Biotechnology. *Trends in Biotechnology*, v. 37, n. 10, p. 1042–1050, 2019.

SZARGUT, J. **Exergy Method: Technical and Ecological Applications**. Southampton: WIT Press, 2005.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes**. New York: Hemisphere, 1988.

SZARGUT, J.; STYRYLSKA, T. Approximate evaluation of the exergy of fuels. *Brennst Wärme Kraft*, v. 16, p. 589–596, 1964.

SZARGUT, J.; VALERO, A.; STANEK, W.; VALERO, A. Towards an International Reference Environment of Chemical Exergy. *Elsevier Science*, p. 1–21, 2005.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 9, p. 1621–1651, 2008.

TALBI, E.-G. **Metaheuristics: from design to implementation**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

TAMANINI, C.; HAULY, M. C. de O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol Agro-industrial residues in biotechnological production of xylitol. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 25, n. 4, p. 315–330, 2004.

TORRADO AGRASAR, A.; PÉREZ BIBBINS, B.; SALGADO, J.; MUSSATTO, S.; DOMÍNGUEZ, J.; DOMÍNGUEZ, J. Xylitol production in immobilized cultures: a recent review. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 10, n. 4, 2015.

VELÁSQUEZ, H. I.; DE OLIVEIRA, S.; BENJUMEA, P.; PELLEGRINI, L. F. Exergo-environmental evaluation of liquid biofuel production processes. *Energy*, v. 54, p. 97–103, 2013.

WANNAWILAI, S.; CHISTI, Y.; SIRISANSANEEYAKUL, S. A model of furfural-inhibited growth and xylitol production by *Candida magnoliae* TISTR 5663. *Food and Bioprocess Processing*, v. 105, p. 129–140, 2017.

WARK, K. **Advanced Thermodynamics for Engineers**. New York: McGraw-Hill Education, 1995.

XIAO, C.; LIAO, Q.; FU, Q.; HUANG, Y.; XIA, A.; SHEN, W.; CHEN, H.; ZHU, X. Exergy analyses of biogas production from microalgae biomass via anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.*, v. 289, p. 121709, 2019.

YAWS, C. L. **Handbook of chemical compound data for process safety**. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 42, n. 1, p. 35–53, 2014.

ZISOPOULOS, F. K.; MOEJES, S. N.; ROSSIER-MIRANDA, F. J.; VAN DER GOOT, A. J.; BOOM, R. M. Exergetic comparison of food waste valorization in industrial bread production. *Energy*, v. 82, p. 640–649, 2015.

ZITZLER, E.; THIELE, L. Multiobjective evolutionary algorithms: a comparative case study and the strength Pareto approach. *IEEE Trans. Evol. Comput.*, v. 3, n. 4, p. 257–271, 1999.

ZWOLINSKI, B. J.; WILHOIT, R. C. Heats of formation and heats of combustion. In: GRAY, D. E. (Ed.). *American Institute of Physics Handbook*. 3. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1972. p. 316–342.

8 - ANEXO

8.1. Dados da caracterização do meio de fermentação ao longo do tempo de fermentação obtidos por Sarroh (2009)

Tabela A.1 - Ensaio 1

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	80,3	6,7	8,7	3,6	0,0
24	58,5	6,3	0,0	2,3	10,1
48	43,0	6,7	0,0	0,9	18,1
72	22,0	6,5	0,0	0,0	27,4
96	5,0	6,4	0,0	0,0	41,5
120	3,0	2,3	0,0	0,0	17,0

Tabela A.2 - Ensaio 2

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	82,4	7,9	7,4	5,1	0,0
24	77,0	8,3	1,2	4,3	4,2
48	74,1	8,3	0,0	2,3	7,1
72	59,3	8,3	0,0	0,0	13,6
96	49,6	8,5	0,0	0,0	25,8
120	33,7	8,1	0,0	0,0	31,0
144	25,2	6,9	0,0	0,0	37,5
164	11,6	6,7	0,0	0,0	46,3
188	5,3	6,6	0,0	0,0	50,5

Tabela A.3- Ensaio 3

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	37,3	3,6	2,9	3,2	0,0
24	19,4	3,2	0,4	1,3	12,2
48	2,1	3,0	0,0	0,8	21,6
72	1,1	2,2	0,0	0,0	22,4

Tabela A.4- Ensaio 4

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	90,2	8,1	9,6	5,4	0,0
24	53,5	7,1	0,0	2,2	9,2
72	23,0	6,1	0,0	1,5	31,0
96	4,5	2,7	0,0	1,2	43,2
120	4,1	1,7	0,0	0,7	43,4

Tabela A.5- Ensaio 5

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	38,2	4,3	3,5	3,0	0,0
24	31,5	4,0	0,9	3,1	5,3
48	15,3	3,7	0,5	2,0	15,0
72	3,9	3,7	0,0	1,5	26,8
96	1,2	2,3	0,0	1,0	23,5

Tabela A.6- Ensaio 6

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	39,8	3,8	3,3	3,4	0,0
24	31,2	3,5	0,0	3,0	2,6
48	23,5	3,4	0,0	2,6	7,6
72	17,0	3,9	0,0	2,1	15,2
96	8,5	3,8	0,0	1,7	19,6
120	4,7	3,2	0,0	1,5	23,0

Tabela A.7- Ensaio 7

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	61,1	6,0	5,4	4,6	0,0
24	48,9	5,9	1,0	2,7	5,8
48	29,3	5,8	0,8	1,7	19,5
72	11,1	5,7	0,6	0,9	39,1
96	2,2	5,5	0,0	0,0	44,1

Tabela A.8- Ensaio 8

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	38,8	5,6	2,9	3,2	0,0
22	29,8	4,9	0,0	2,0	3,9
69	9,5	4,3	0,0	1,2	13,0
72	8,0	5,2	0,0	0,0	14,5
96	1,2	4,0	0,0	0,0	18,6

Tabela A.9- Ensaio 9

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	93,2	7,6	5,5	6,0	0,0
24	61,1	7,3	0,0	3,2	6,5
72	24,8	6,9	0,0	2,3	25,4
96	19,1	5,5	0,0	1,2	36,7
144	10,7	4,3	0,0	0,9	42,3
168	3,5	2,5	0,0	0,0	44,0

Tabela A.10- Ensaio 10

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	56,3	7,0	3,7	5,2	0,0
24	49,7	7,1	0,0	3,1	3,3
48	31,8	6,8	0,0	2,3	12,4
72	12,1	6,1	0,0	1,1	31,0
96	3,5	4,7	0,0	0,0	40,6

Tabela A.11- Ensaio 11

Tempo (h)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Glicose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Xilitol (g/L)
0	57,3	6,4	3,9	4,1	0,0
24	51,9	5,9	0,0	3,0	3,7
48	41,7	6,1	0,0	1,6	10,4
96	9,9	5,9	0,0	0,0	31,5
120	3,6	5,9	0,0	0,0	37,0