

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

Jaqueline Alves Roberto

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ANÁLISE DO DESEMPENHO  
TERMODINÂMICO NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA EM BATELADA  
ALIMENTADA PARA A CONVERSÃO DE BIOMASSA EM GLICOSE**

Belo Horizonte

2023

Jaqueline Alves Roberto

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ANÁLISE DO DESEMPENHO  
TERMODINÂMICO NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA EM BATELADA  
ALIMENTADA PARA A CONVERSÃO DE BIOMASSA EM GLICOSE**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientadora: Profa. Dra.Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa (UFMG)

Coorientador: Prof. Dr.Sc. Esly Ferreira da Costa Junior (UFMG)

Belo Horizonte

2023

R642e

Roberto, Jaqueline Alves.

Estimação de parâmetros e análise do desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática em batelada alimentada para a conversão de biomassa em glicose [recurso eletrônico] / Jaqueline Alves Roberto. - 2023.

1 recurso online (95 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Andréa Oliveira Souza da Costa.

Coorientadora: Esly Ferreira da Costa Junior.

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

Apêndices: 92-95.

Bibliografia: f. 80-91.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Energia - Teses. 3. Biomassa - Teses. 4. Exergia (Termodinâmica) - Teses. 5. Biocombustíveis - Teses. 6. Sustentabilidade - Teses. 7. Hidrólise - Teses. 8. Lignina - Teses. 9. Bioetanol - Teses. 10. Glicose - Teses. 11. Análise de desempenho - Teses. I. Costa, Andréa Oliveira Souza da. II. Costa Junior, Esly Ferreira da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 621(043)



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ANÁLISE DO DESEMPENHO TERMODINÂMICO  
NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA EM BATELADA ALIMENTADA PARA A CONVERSÃO  
DE BIOMASSA EM GLICOSE**

JAQUELINE ALVES ROBERTO

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr<sup>o</sup>. Andrea Oliveira Souza da Costa (Orientadora - Departamento de Engenharia Química/UFMG), Dr. Esly Ferreira da Costa Junior (Coorientador - Departamento de Engenharia Química/UFMG), Dr. Boutros Sarrouh (Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos/UFESJ), Dr<sup>o</sup>. Antonella Lombardi Costa (Departamento de Engenharia Nuclear/UFMG), Dr<sup>o</sup>. Viviane Santos Birchal (Departamento de Engenharia Química/UFMG) e Dr<sup>o</sup>. Iara Rebouças Pinheiro (Departamento de Engenharia Rural/UFES), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Doutor em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Energia e Sustentabilidade".

Tese aprovada no dia 14 de dezembro de 2023.

Por:



Documento assinado eletronicamente por Esly Ferreira da Costa Junior, Professor do Magistério Superior, em 02/01/2024, às 13:31, 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, Professora do Magistério Superior, em 02/01/2024, às 13:35, 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 03/01/2024, às 12:53, 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 Viviane Santos Birchal, Diretor(a), em 03/01/2024, às 13:41, 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 Iara Rebouças Pinheiro, Usuário Externo, em 05/01/2024, às 12:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

[https://sei.ufmg.br/sei/controlador.php?acao=documento\\_imprimir\\_web&acao\\_origem=arvore\\_visualizar&id\\_documento=3131389&infra\\_sistema...](https://sei.ufmg.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=3131389&infra_sistema...) 1/2

12/01/2024, 12:03

SEI/UFMG - 2900211 - Folha de Aprovação



Documento assinado eletronicamente por Antonella Lombardi Costa, Professora do Magistério Superior, em 12/01/2024, às 10:17, 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\\_documento=3131389&infra\\_sistema...](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_documento=3131389&infra_sistema...), informando o código verificador 2900211 e o código CRC EF02F797.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sabedoria concedida, pelo dom da vida e pela perseverança ao longo do doutorado, e ainda me presenteando ao final dessa etapa com o dom divino da maternidade.

À minha mãe, Ana Lúcia, e à minha irmã, Juliana, expresso profunda gratidão pelo apoio constante e pelas vibrações positivas ao longo da minha vida.

Ao meu marido, Tomaz, agradeço por contribuir para o meu percurso, oferecendo sugestões construtivas e demonstrando paciência e compreensão nos momentos de ausência.

À minha orientadora, Dra. Andréa Oliveira, e ao meu coorientador, Dr. Esly Ferreira, minha sincera gratidão pela parceria, atenção e apoio no desenvolvimento deste trabalho. Essa dupla é especial!

Aos membros da banca, agradeço pela disponibilidade em participar e avaliar o meu trabalho, contribuindo para o enriquecimento desta pesquisa.

À minha amiga, Dra. Suzimara Reis, que tem sido parte fundamental da minha jornada desde a graduação, agradeço por essa parceria que cresceu ao longo dos anos.

Aos colegas do Laboratório de Modelagem e Otimização de Processos da UFMG (MOP), em especial ao Diego Chaves, agradeço pela amizade e apoio constante, compartilhando dicas valiosas.

Por fim, estendo minha gratidão à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro fundamental para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

## RESUMO

Dentre as etapas necessárias para a produção do bioetanol, utilizando biomassa lignocelulósica, o pré-tratamento e hidrólise enzimática podem ser classificados como as mais importantes. Em geral, a biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina. A lignina se organiza de forma complexa e não uniforme, promovendo a recalcitrância da biomassa. Tal característica dificulta o ataque enzimático à celulose para a conversão em glicose, e, conseqüentemente, a produção do biocombustível. O desempenho na hidrólise enzimática é caracterizado pelo rendimento e produtividade da glicose, que depende da composição e pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, concentração de enzima, dentre outros fatores. Portanto, a hidrólise enzimática em batelada alimentada empregada na conversão de biomassa em biocombustíveis foi analisada nesse trabalho. Em função da sua complexidade, a descrição matemática deste sistema, influenciada pela composição da biomassa e a formação de inibidores, é um desafio. Para abordar essa complexidade, o estudo visa modelar o processo, realizando estimação de parâmetros para atingir altas concentrações de glicose em um biorreator operando em batelada alimentada. Usando propriedades termodinâmicas, especialmente a análise exérgica, buscou-se avaliar o desempenho e a sustentabilidade do processo. Sendo assim, foi utilizado um estudo previamente desenvolvido por Cavalcanti-Montaño et al. (2013). Ao considerar a evaporação do solvente do meio reacional, o comportamento do perfil para o volume predito nesse trabalho foi semelhante ao volume experimental obtido na literatura. Além disso, a partir da estimação de parâmetros, foi possível obter taxas de concentração de glicose iguais a  $204,23 \text{ g.L}^{-1}$  para uma concentração glicose potencial inicial de  $44 \text{ g}_{\text{glicose-potencial}}.\text{L}_{\text{solução}}^{-1}$ . Além disso, O potencial exérgico total disponibilizado ao sistema foi de 1239,93 kJ, sendo que 30% dessa exergia foi destruída ao final da operação. O sistema alcançou uma eficiência exérgica global de 70,04%, enquanto a racional atingiu 37,33% no final do processo. Além disso, o indicador de sustentabilidade do processo (ISP) atingiu um valor de 1,67 e o sistema alcançou um valor para a sustentabilidade termodinâmica de 3,34. Portanto, o sistema demonstrou sua sustentabilidade termodinâmica, em que o índice de sustentabilidade do processo confirma uma abordagem promissora para a operação em batelada alimentada.

**Palavras-chave:** Hidrólise enzimática; estimação de parâmetros; análise de exergia; biocombustível; sustentabilidade; biomassa; glicose.

## ABSTRACT

Among the steps necessary for the production of bioethanol, using lignocellulosic biomass, pre-treatment and enzymatic hydrolysis can be classified as the most important. In general, lignocellulosic biomass is composed of cellulose, hemicellulose and lignin. Lignin is organized in a complex and non-uniform way, promoting biomass recalcitrance. This characteristic hinders the enzymatic attack on cellulose for conversion into glucose, and, consequently, the production of biofuel. Performance in enzymatic hydrolysis is characterized by the yield and productivity of glucose, which depends on the composition and pre-treatment of lignocellulosic biomass, enzyme concentration, among other factors. Therefore, fed-batch enzymatic hydrolysis used in the conversion of biomass into biofuels was analyzed in this work. Due to its complexity, the mathematical description of this system, influenced by the composition of the biomass and the formation of inhibitors, is a challenge. To address this complexity, the study aims to model the process, estimating parameters to achieve high glucose concentrations in a bioreactor operating in fed-batch mode. Using thermodynamic properties, especially exergy analysis, we sought to evaluate the performance and sustainability of the process. Therefore, a study previously developed by Cavalcanti-Montaña et al. (2013). When considering the evaporation of the solvent from the reaction medium, the behavior of the profile for the volume predicted in this work was similar to the experimental volume obtained in the literature. Furthermore, based on parameter estimation, it was possible to obtain glucose concentration rates equal to  $204.23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  for an initial potential glucose concentration of  $44 \text{ g}_{\text{glucose-potential}}\cdot\text{L}_{\text{solution}}^{-1}$ . The total exergy potential available to the system was 1,239.93 kJ, with 30% of this exergy being destroyed at the end of the operation. The system achieved an overall exergy efficiency of 70.04%, while the rational efficiency reached 37.33% at the end of the process. Furthermore, the process sustainability indicator (PSI) reached a value of 1.67 and the system achieved a thermodynamic sustainability value of 3.34. Therefore, the system demonstrated its thermodynamic sustainability, where the process sustainability index confirms a promising approach for fed-batch operation.

**Keywords:** Enzymatic hydrolysis; parameter estimation; exergy analysis; biofuel; sustainability; biomass.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação esquemática dos constituintes lignocelulósicos da parede celular vegetal Fonte: Adaptado de Fernandes et al. (2021). .....	19
Figura 3.2 - Estrutura molecular da celulose Fonte: Santos et al. (2012). .....	20
Figura 3.3 - Estrutura molecular da hemicelulose Fonte: Santos et al. (2012). .....	21
Figura 3.4 - Representação esquemática da lignina Fonte: Santos et al. (2012). .....	21
Figura 3.5 - Esquema do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica Fonte: Adaptado em Phuttaro et al. (2019). .....	23
Figura 3.6 - Classificação das técnicas de pré-tratamento Fonte: O Autor. ....	25
Figura 5.1 - Relação entre eficiência exergética, sustentabilidade e impacto ambiental Fonte: Aghbashlo et al. (2018a). .....	50
Figura 6.1 – Esquema do sistema a ser estudado. ....	54
Figura 7.1 - Esquema para o desenvolvimento do trabalho .....	58
Figura 7.2 - Esquema da metodologia utilizada para determinar os parâmetros cinéticos otimizados.....	60
Figura 7.3 - Esquema da metodologia utilizada para determinar a concentração de glicose, avaliando a influência da evaporação.....	61
Figura 7.4 – Esquema análise do desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática e sustentabilidade do processo. ....	67
Figura 8.1 – Dados experimentais por Cavalcanti-Montañó et al. (2013), resultados simulados por Cavalcanti-Montañó et al. (2013) e resultados simulados nesse estudo.....	69
Figura 8.2 - Dados experimentais por Cavalcanti-Montañó et al. (2013), resultados simulados por Cavalcanti-Montañó et al. (2013) e resultados simulados neste estudo.....	70
Figura 8.3 - Dados experimentais por Cavalcanti-Montañó et al. (2013), resultados simulados por Cavalcanti-Montañó et al. (2013) e resultados simulados neste estudo.....	71
Figura 8.4 - Perfil dos compostos disponibilizados para o sistema ao longo do tempo: a) variação da quantidade de massa disponibilizada ao processo; b) comportamento do conteúdo exergético.....	72
Figura 8.5 - Perfil dos compostos presentes no volume de controle ao longo do tempo: a) variação da quantidade de massa presente no interior do biorreator; b) comportamento do conteúdo exergético.....	72
Figura 8.6 - Desempenho exergético global: a) Exergia destruída e b) Eficiência exergética global ( $\eta_{global}$ ).....	74
Figura 8.7 - Eficiência exergética racional ( $\eta_{rac}$ ).....	75
Figura 8.8 - Índice de sustentabilidade termodinâmico (IST) para biorreator operando em batelada alimentada.....	76
Figura 8.9 - Indicador de sustentabilidade do processo (ISP) para biorreator operando em batelada alimentada.....	77
Figura 8.10 - Diagrama Sankey para o fluxo de exergia em 216h na hidrólise enzimática em batelada alimentada.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Comparação de técnicas na hidrólise para obtenção de bioetanol.....	34
Tabela 4.1- Compilado de modelos cinéticos desenvolvidos na literatura para o processo de hidrólise enzimática (continua).....	42
Tabela 5.1 - Parâmetros termodinâmicos empregados na análise de exergia para avaliar sistemas na produção de biocombustíveis (continua).....	51
Tabela 6.1 - Composição química do bagaço pré-tratado por explosão a vapor e deslignificado com NaOH 4% para a hidrólise enzimática.....	54
Tabela 6.2 - Condições operacionais do sistema a ser estudado.....	55
Tabela 7.1- Relação dos componentes considerados para a análise de exergia e seus respectivos valores para exergia química específica (MJ.kg-1).....	63
Tabela 8.1 – Variáveis consideradas para a otimização e resultados obtidos após a otimização dos parâmetros cinéticos.....	68

## LISTA DE SIGLAS

GEE – Gases de efeito estufa

AFEX – Pré-tratamento de explosão por amônia (*Ammonia Fiber Explosion*)

LHW – Pré-tratamento hidrotérmico (*Liquid Hot Water*)

LIs – Líquidos iônicos

SHF – Processo de hidrólise e fermentação separadas

SSF – Processo de sacarificação e fermentação simultâneas

PSSF – Processo SSF com etapa de pré-hidrólise

SHCF – Processo de hidrólise separada e co-fermentação

SSCF – Processo de sacarificação e co-fermentação simultâneas

RSM – Metodologia de superfície de resposta

IST – Índice de sustentabilidade exérgica ou termodinâmica

ISP – Índice de sustentabilidade do processo

SSe – Somatório dos erros ao quadrado

FPU – unidade de papel de filtro

## LISTA DE SÍMBOLOS

### 1. Variáveis

$Ex_Q$	Exergia devido ao calor	kJ
$Ex_W$	Exergia devido ao trabalho	kJ
$Ex_{des}$	Exergia destruída	kJ
$S_{geração}$	Geração de entropia	kJ
$h$	Entalpia específica	kJ.kg <sup>-1</sup>
$Ex_{ph}$	Exergia física	kJ
$Ex_{ch}$	Exergia química	kJ
$Ex_{ke}$	Exergia cinética	kJ
$Ex_{pe}$	Exergia potencial	kJ
$ex_{ph}$	Exergia física específica	kJ.kg <sup>-1</sup>
$ex_{ch}$	Exergia química específica	kJ.kg <sup>-1</sup>
$ex_{ke}$	Exergia cinética específica	kJ.kg <sup>-1</sup>
$ex_{pe}$	Exergia potencial específica	kJ.kg <sup>-1</sup>
P	Pressão absoluta	atm
R	Constante do gás	kJ.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>
$\bar{R}$	Constante universal do gás	kJ.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>
V	Velocidade	m/s <sup>2</sup>
z	Altura da superfície da terra	m
c	Concentração da biomassa	g.L <sup>-1</sup>
F	Vazão de substrato	L.min <sup>-1</sup>
S	Concentração do substrato	g.L <sup>-1</sup>
P	Concentração do produto	g.L <sup>-1</sup>
r	Velocidade de reação	g.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
$K_i$	Constante de inibição por produto	g.L <sup>-1</sup>
$K_M$	Constante de Michaelis-Menten	g.L <sup>-1</sup>
$K$ ou $V_{m\acute{a}x}$	Velocidade de reação máxima	g.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>

## **2. Letras Gregas**

$\eta$  – Eficiência exergetica

$\varepsilon$  – exergia química padrão

## **3. Subscritos**

0 – Estado morto

$m, e$  – fluxo de massa que entra

$m, s$  – fluxo de massa que sai

i – Corrente i

J – Corrente j

k – Corrente k

B - bagaço

disp - disponibilizada

des – Destruída

alim - Alimentação

# Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVO GERAL .....	16
2.1	Objetivos específicos.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Bioenergia e o aproveitamento de resíduos para a produção de biocombustíveis ..	17
3.2	Biomassa lignocelulósica .....	18
3.3	Processos para a conversão da biomassa celulósica em biocombustível líquido ....	22
3.3.1	O pré-tratamento.....	22
3.3.2	Hidrólise .....	31
4	MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO NA ETAPA DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL .....	34
5	EXERGIA .....	46
5.1	Análise exergética na etapa de hidrólise enzimática da celulose .....	49
6	SISTEMA ESTUDADO .....	53
6.1	Sistema analisado na hidrólise enzimática .....	53
6.2	Modelo analisado na hidrólise enzimática .....	56
7	METODOLOGIA .....	58
7.1	Análise da concentração de glicose na hidrólise enzimática da celulose.....	58
7.2	Análise do desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática da celulose.....	61
7.2.1	Parâmetros de desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática .....	64
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	67
8.1	Análise da concentração de glicose na hidrólise enzimática da celulose.....	67
8.2	Desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática em batelada alimentada .....	71
9	CONCLUSÕES.....	78
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente globalização e industrialização são os principais motores geradores do impacto ambiental que é visto na Terra. Aliado a isto, tem-se o aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE), o descarte de resíduos agroindustriais, o consumo de combustíveis fósseis, dentre outros. Sendo assim, é possível encontrar pesquisas na literatura relacionadas ao desenvolvimento de propostas sustentáveis que minimizem esses impactos ambientais (Gohil *et al.*, 2020; Gaur *et al.*, 2022).

A energia obtida através de uma tecnologia com foco no desenvolvimento de processos ambientalmente corretos, dando valor agregado aos resíduos, é denominada bioenergia (Sarkar *et al.*, 2021). Estima-se que até 2060, a produção de bioenergia passará de  $56 \times 10^{18} \text{J}$  para  $145 \times 10^{18} \text{J}$ , devido a aplicação de propostas alternativas a cadeia energética na utilização de recursos bioenergéticos, dentre eles algas, culturas e biomassa lignocelulósica (Duarah *et al.*, 2022).

Maleh *et al.* (2021) salientam que, mundialmente, 80% da energia fornecida poderia ser gerada a partir de fontes renováveis. Neste contexto, a biomassa lignocelulósica pode ser matéria-prima alternativa para a produção de biocombustíveis líquidos, por exemplo. De acordo com Singh *et al.* (2022), EUA e Brasil contemplam 87% da produção de biocombustíveis global.

Dados relevantes mostram que no Brasil, a partir de 2019, existem 370 unidades sucroalcooleiras com capacidade de 43,1 bilhões de litros para a produção de bioetanol (Huang *et al.*, 2020). De acordo com Padella *et al.* (2019), a Bioflex e Raízen, plantas inauguradas em 2014 no Brasil para a produção de etanol celulósico, apresentam capacidade de produção de 65 kt/ano e 36 kt/ano, respectivamente.

Em geral, a biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina. No entanto, a lignina se organiza de maneira complexa e não uniforme na parede celular da biomassa, fato que promove a recalcitrância da biomassa (Gu *et al.*, 2019; Ashokkumar *et al.*, 2022). Em outras palavras, este comportamento dificulta o acesso químico e biológico à celulose. Portanto, esta característica influencia o processo de conversão da matéria-prima em produto de valor agregado.

Na produção de bioetanol, a partir de material lignocelulósico, é necessário que a celulose fique acessível ao ataque enzimático, e posterior produção deste biocombustível líquido

(Gu et al., 2019). Sendo assim, o pré-tratamento é utilizado para realizar a deslignificação da biomassa. As principais etapas para o processo na produção do bioetanol incluem o pré-tratamento, hidrólise, fermentação e destilação. No entanto, o pré-tratamento e hidrólise são as etapas que demandam uma atenção diferenciada. A redução da recalcitrância e cristalinidade da celulose tornam o pré-tratamento não trivial. Além disso, o comportamento cinético das enzimas presentes na hidrólise enzimática deixa esta etapa complexa.

Segundo Maleh et al. (2021), a celulose bruta é a maior fonte orgânica presente na biomassa celulósica, sendo produzida pelo processo de fotossíntese a uma taxa de, aproximadamente, 720 bilhões de toneladas de massa por ano. Sendo assim, a hidrólise ácida ou enzimática é utilizada, normalmente, para hidrolisar a celulose e liberar os açúcares hexose e pentose.

De acordo com Panahi et al. (2020), o processo de hidrólise ácida demanda custo de processo elevado, pois é necessário avaliar o descarte do catalisador com o mínimo impacto ambiental. Em contrapartida, o processo de hidrólise enzimática pode alcançar elevadas especificidades no hidrolisado, por trabalhar em condições brandas de pH e temperatura (Panahi et al., 2020; Meenakshisundaram et al., 2021). Além disso, esse método proporciona elevadas taxas de concentração de glicose sem ocasionar problemas de corrosão (Meenakshisundaram et al., 2021). Portanto, a hidrólise enzimática será analisada nesse estudo, já que a biomassa a ser trabalhada apresenta elevada concentração de celulose.

Na literatura, notam-se esforços relacionados à modelagem e otimização na etapa de hidrólise enzimática, pela complexidade que este sistema apresenta na produção de bioetanol (Morales et al., 2018; Zhang e Wu, 2021; Kilmanoglu et al., 2021). Zhang et al. (2021c) relatam que, a partir da modelagem cinética é possível identificar a eficiência da difusão das moléculas enzimáticas na superfície da celulose presente na biomassa pré-tratada, avaliando o rendimento da conversão deste polissacarídeo em glicose. Assim, esta técnica pode oferecer uma análise minuciosa para o processo de hidrólise enzimática.

Ashokkumar et al. (2022) salientam que a etapa de hidrólise enzimática demanda custo elevado pela presença de biocatalisadores. Sendo assim, a análise exergética vem sendo utilizada para avaliar a eficiência deste processo. Esta abordagem termodinâmica relaciona a Primeira e Segunda Leis da termodinâmica.

A análise de exergia proporciona avaliar a eficiência exérgica do processo, relacionando a análise de sustentabilidade, custo e produção (Ortiz et al., 2020). Em outras palavras, esta técnica permite uma aproximação de como o desempenho real se compara ao ideal, identificando causas e irreversibilidades, como também o impacto ambiental causado pelo sistema (Silva et al., 2018a). Com isso, esta ferramenta é usada para simulação e otimização de processos, possibilitando definir parâmetros ótimos de operação e, conseqüentemente, melhorias no sistema de produção do biocombustível (Khounani et al., 2021).

Neste contexto, a proposta do estudo é avaliar a etapa de hidrólise enzimática em batelada alimentada visando obter elevadas concentrações de glicose. Além disso, objetiva-se analisar o desempenho termodinâmico dessa etapa crucial à produção de biocombustível, a partir de biomassa lignocelulósica, utilizando análise de exergia.

## 2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse estudo consiste em propor uma metodologia que envolva modelagem cinética e estimação de parâmetros na etapa de hidrólise enzimática da celulose, com o propósito de produzir elevadas taxas de concentração de glicose e, conseqüentemente, aprimorar a produção de bioetanol. Em outras palavras, propor um método que possibilite a análise das condições operacionais empregando balanços de massa e cálculo de propriedades termodinâmicas, visando o uso eficiente da biomassa lignocelulósica na produção de biocombustível.

### 2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos consistem em:

- Obter o ponto ótimo para o rendimento da produção de glicose, na etapa de hidrólise enzimática, a partir do modelo cinético proposto por Cavalcanti-Montano et al. (2013);
- Propor uma metodologia de análise exérgica para a etapa de hidrólise enzimática em biorreator que opera em batelada alimentada;
- Realizar análise de exergia, com objetivo de avaliar o desempenho termodinâmico do processo;
- Determinar parâmetros objetivos capazes de quantizar a sustentabilidade termodinâmica do sistema.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Bioenergia e o aproveitamento de resíduos para a produção de biocombustíveis

A crescente demanda por energia tem incentivado pesquisadores na busca por energia limpa e sustentável, já que os combustíveis fósseis apresentam reservas finitas e degradam o meio ambiente. Além disso, as emissões de gases de efeito estufa (GEE), poluição do ar, chuva ácida e aquecimento global estão se intensificando a cada dia pelo aumento na utilização desses combustíveis fósseis (Nanda e Berruti, 2021). Tabatabaei e Aghbashio (2020) afirmam que o setor de transporte representa 30% do consumo anual de combustíveis fósseis do mundo.

Atrelado a isso, existe a preocupação com o descarte dos resíduos oriundos de indústrias, agroindustriais, resíduos sólidos urbanos, dentre outros. Na perspectiva da sustentabilidade ambiental, os resíduos agroindustriais vêm ganhando espaço como matéria-prima para a geração de produtos renováveis (Yaashikaa et al., 2022).

Na literatura, pode-se encontrar pesquisas relacionadas à utilização de resíduos orgânicos para a obtenção de energia, biocombustíveis, biofertilizantes e ração animal (Kardung e Drabik, 2021; Yaashikaa et al., 2022; Gaur et al., 2022). Por exemplo, a partir de testes experimentais, Billen et al. (2015) e Gohil et al. (2020), utilizaram dejetos de aves para produzir eletricidade e biogás para uso veicular, respectivamente. Billen et al. (2015) com objetivo de avaliar o impacto entre o uso direto dos dejetos de aves no solo ou através da produção de eletricidade, desenvolveram uma planta piloto de combustão em leito fluidizado. Assim, observaram que a produção de eletricidade apresenta menor impacto ambiental do que o espalhamento direto no solo. Gohil et al. (2020) realizaram testes experimentais, avaliando o desempenho de um motor a diesel monocilíndrico de quatro tempos, e foi possível obter redução no consumo de diesel de 37,5% a partir da mistura de 30% de biogás ao combustível.

Estima-se que a produção anual de biomassa celulósica é 130 bilhões de toneladas métricas com base no peso seco, equivalente a 65 bilhões de toneladas métricas de carvão padrão (Wang et al., 2022c). Portanto, existem estudos relacionados à conversão de biomassa celulósica em biocombustíveis, incluindo o bioetanol. O bioetanol e o biodiesel têm sido os biocombustíveis mais promissores em substituição aos combustíveis fósseis (Tabatabaei e Aghbashlo, 2020).

Neste contexto, Sukai e Kana (2018), Silva et al. (2018), Malik et al. (2021), Lyu et al. (2021) e Ai et al. (2021) com o objetivo de produzir bioetanol, utilizaram espigas de milho, batata doce, caule de algodão, palha de mandioca e palha de arroz, respectivamente. Portanto, biomassa pode ser convertida em bioenergia por meio de processos sustentáveis para a produção, por exemplo de bioetanol. Em todo o mundo, esse tipo de conversão tornou-se prioridade para minimizar as emissões de dióxido de carbono na atmosfera (Liu et al., 2022; Wang et al., 2022c).

Tendo em vista os recursos não-comestíveis e a biomassa, segundo Tabatabaei e Aghbashlo (2020) o bagaço foi rotulado como matéria-prima para obtenção de biocombustíveis de terceira geração, por ser gerado através de diferentes processos e não estão relacionados com qualquer ambiente a montante (por exemplo, emissões de GEE). Por exemplo, Su et al. (2020), a partir da celulose presente no bagaço de sorgo sacarino, produziram bioetanol e biobutanol. Já Zhang et al. (2021a) obtiveram bioetanol a partir da hemicelulose constituinte na fibra de milho.

Portanto, com o objetivo de aprimorar a eficiência energética e a produtividade do processo, bem como garantir o uso sustentável da biomassa, têm sido conduzidas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de processos que geram múltiplos produtos. Essa abordagem visa melhorar a viabilidade econômica das matérias-primas envolvidas (Tabatabaei e Aghbashlo, 2020).

De acordo com Laltha et al. (2021) e Liu et al. (2022), a biomassa é composta por celulose, hemicelulose, lignina, amido, óleo, componentes inorgânicos e uma parcela mínima de água. Além disso, Silveira et al. (2015) destacam que a celulose e a hemicelulose podem ser convertidas em açúcares fermentecíveis e outros produtos químicos de grande interesse. Já a lignina possui diversas aplicações, podendo ser utilizada como ligante em sistemas construtivos, aditivos para plásticos biodegradáveis, adesivos, resinas fenólicas e epóxi, entre outras possibilidades (Silveira et al. 2015). Com base nesses diferentes componentes e considerando o processo empregado, é possível obter uma variedade de produtos de alto valor agregado.

### 3.2 Biomassa lignocelulósica

De acordo com Carpita e Mccann (2020) a biomassa lignocelulósica é um recurso potencial para a obtenção de produtos com valor agregado, visto que apresenta

características renováveis, em abundância e com potencial neutro de carbono. Com isso, este material pode ser matéria-prima para a conversão em biocombustíveis e, conseqüentemente, reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> e a poluição ambiental.

Sabe-se que 75% da biomassa lignocelulósica é ocupada por blocos poliméricos de açúcar, que são gerados pelo processo de fotossíntese (Ashokkumar et al., 2022). Em outras palavras, os tecidos vegetais da biomassa são constituídos, majoritariamente, por celulose, hemicelulose e lignina. Estes tecidos estão presentes na parede celular vegetal. Sendo assim, estima-se que a celulose é o polissacarídeo em maior percentual presente na estrutura da biomassa, seguido da hemicelulose e lignina (Gu et al., 2019; Liu et al., 2022). Kuczer et al. (2022) salientam que a parede celular é responsável por modelar a célula para a formação dos tecidos vegetais.

A Figura 3.1 apresenta um esquema dos principais constituintes na parede celular vegetal. O acesso químico e biológico à celulose pode ser afetado pela forma complexa e não uniforme da lignina. Em outras palavras, este comportamento promove a recalcitrância da biomassa (Gu et al., 2019; Ashokkumar et al., 2022). Segundo Ashokkumar et al. (2022), a recalcitrância é influenciada pela cristalinidade da celulose, hidrofobicidade da lignina e encapsulamento da celulose pela matriz lignina-hemicelulose, associada pelas fortes ligações covalentes e de hidrogênio.

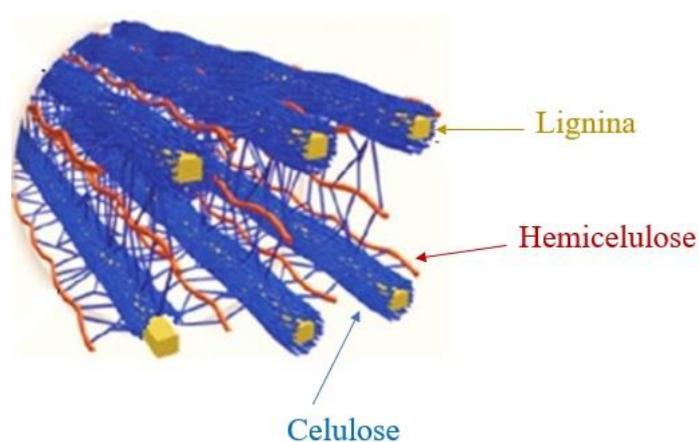


Figura 3.1 - Representação esquemática dos constituintes lignocelulósicos da parede celular vegetal Fonte: Adaptado de Fernandes et al. (2021).

A celulose e hemicelulose são os polissacarídeos essenciais para a hidrólise do açúcar e conversão em biocombustíveis (Gu et al., 2019). Fato relevante, já que a celulose é

constituída por monossacarídeo (hexose) altamente fermentescível, que se transforma em unidades de glicose a partir de processos químicos, termoquímicos ou biológicos.

Em relação à composição química presente na parede celular vegetal, pode-se encontrar percentuais entre 35-50% de celulose (Gu et al., 2019). Esse componente é o principal homopolímero presente na parede celular, ou seja, que constitui a biomassa lignocelulósica (Souza, 2009; Fernandes et al., 2021). A Figura 3.2 apresenta a estrutura molecular da celulose, em que se tem uma cadeia linear com repetidas unidades de  $\beta$ -D-glicopirranose.

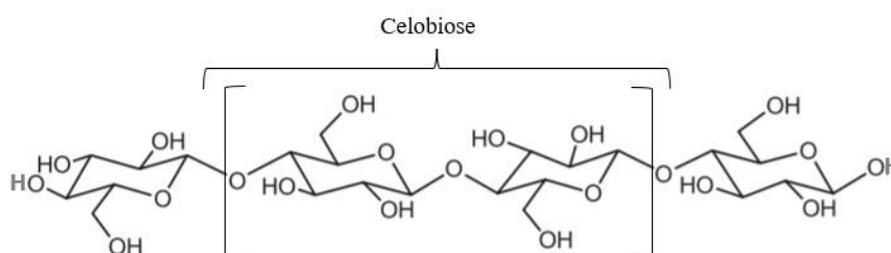


Figura 3.2 - Estrutura molecular da celulose Fonte: Santos et al. (2012).

A rigidez e estabilidade da parede celular é dada pelas ligações covalentes entre as unidades  $\beta$ -D-glicopirranose e ligações glicosídicas  $\beta$ -(1,4), conforme observa-se na Figura 3.2. As unidades repetitivas, chamadas de celobiose, contêm seis grupos hidroxilas que estabelecem ligações de hidrogênio e força de van der Waals, intra e intermolecular (Silva et al., 2009; Fernandes et al., 2021). Assim, nas regiões da celulose em que ocorrem ligações de hidrogênio, tem-se elevado grau de cristalinidade e, conseqüentemente, são insolúveis em água, limitando a acessibilidade da enzima (Souza, 2009; Kuczer et al., 2022). Caso contrário, tem-se a região amorfa da celulose, em que existem várias cadeias de glicose curtas desorganizadas (Sidana e Yadav, 2022). É nesta região que a hidrólise acontece com maior facilidade.

A hemicelulose é um conjunto de polímeros (vários monossacarídeos polimerizados) ligados à celulose por ligações de hidrogênio (Silva et al., 2009). Estes monossacarídeos são açúcares (carboidratos) de cinco ou seis carbonos, denominados pentoses e hexoses, respectivamente. Em vegetais lenhosos (produtos florestais), a unidade de xilose presente na hemicelulose é a mais abundante, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4, conforme Figura 3.3 (Silva et al., 2009; Fernandes et al., 2021).

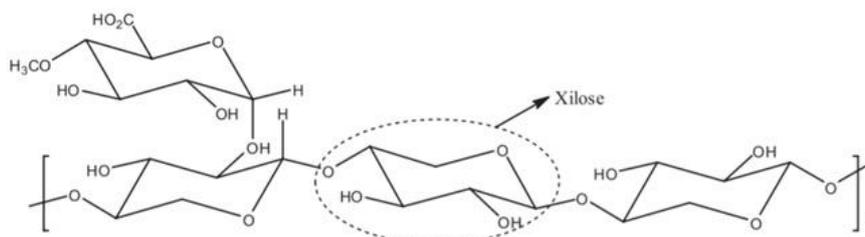


Figura 3.3 - Estrutura molecular da hemicelulose Fonte: Santos et al. (2012).

Comparado à celulose, as hemiceluloses apresentam baixo grau de cristalinidade e de polimerização, sendo mais facilmente degradáveis. Este fato pode ser justificado pela estrutura ramificada e aleatória das hemiceluloses (Silva et al., 2009). Gu et al. (2019) salienta que a parede celular vegetal contém, aproximadamente, 15-35% de hemicelulose.

De acordo com Fernandes et al. (2021), a lignina é um polímero fenólico tridimensional amorfo e altamente ramificado. Ela é constituída por unidades de fenilpropano (álcoois p-coumarílicos, coniferílico e sinapílico), ligados de maneira irregular e randomizada (Gu et al., 2019; Fernandes et al., 2021). Este fato pode ser observado pela Figura 3.4, em que se percebe a complexidade estrutural da lignina. A lignina é encontrada em percentuais entre 20 a 25% na parede celular vegetal e fornece proteção à celulose (Gu et al., 2019).

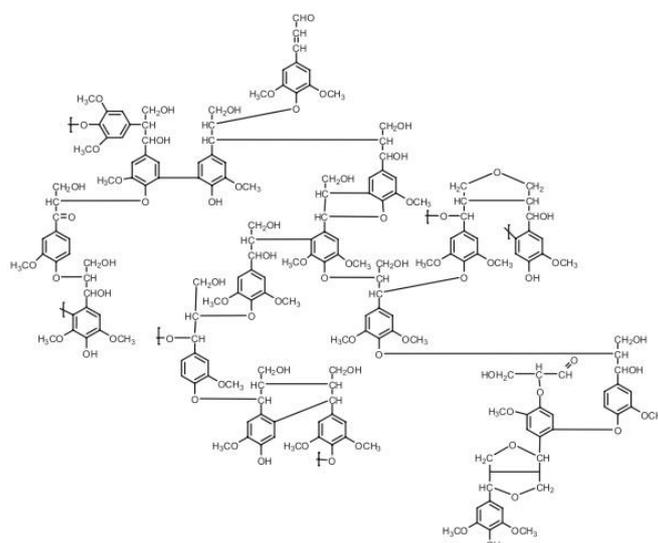


Figura 3.4 - Representação esquemática da lignina Fonte: Santos et al. (2012).

Diante do exposto, nota-se que as paredes recalcitrantes da lignina são barreiras que dificultam a acessibilidade das enzimas, em rotas enzimáticas, para a conversão dos carboidratos (celulose e hemicelulose) em açúcares redutores. Logo, tem-se a necessidade de processos que sejam capazes de romper a estrutura recalcitrante da parede celular,

aumentando a acessibilidade à celulose e, conseqüentemente, melhorando o processo enzimático.

Com isso, é essencial o desenvolvimento de processos economicamente viáveis e sustentáveis para o fracionamento da matéria lignocelulósica, deixando a celulose acessível para a hidrólise, para assim produzir um combustível alternativo aos combustíveis fósseis, por exemplo o bioetanol.

### 3.3 Processos para a conversão da biomassa celulósica em biocombustível líquido

Países como Brasil, China, Estados Unidos e União Europeia têm se empenhado no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para energia e combustíveis renováveis. A União Europeia, por exemplo, estabeleceu a Diretiva RED UE 2018/2001, que busca alcançar 3,5% da meta de 14% para energias renováveis no transporte até 2030 (Padella et al., 2019).

No Brasil, o programa RenovaBio foi criado com o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 10%, incentivando o uso de alternativas renováveis aos combustíveis fósseis (Padella et al., 2019). Além disso, a China está trabalhando para uma mudança nacional que priorize o uso de combustíveis renováveis até 2025 (Huang et al., 2020).

Os processos de conversão da biomassa celulósica têm o potencial de gerar calor de aquecimento, energia elétrica, combustíveis líquidos e gasosos. Esses processos normalmente envolvem quatro etapas distintas: pré-tratamento, hidrólise, fermentação alcoólica convencional e destilação. No entanto, o pré-tratamento e a hidrólise são etapas críticas, e é fundamental que a celulose seja acessível para a conversão enzimática em açúcares fermentescíveis, como a glicose, que são posteriormente utilizados na produção de bioetanol (Jugwanth et al., 2020). O pré-tratamento desempenha um papel crucial ao aumentar o rendimento do hidrolisado na etapa de hidrólise enzimática.

#### 3.3.1 O pré-tratamento

As técnicas de pré-tratamento modificam a estrutura macromolecular e conteúdo químico, liberando a celulose e hemicelulose da proteção da lignina e da estrutura cristalina, de modo a torná-las acessíveis para posterior aplicação (Saravanan et al., 2022), conforme Figura 3.5.

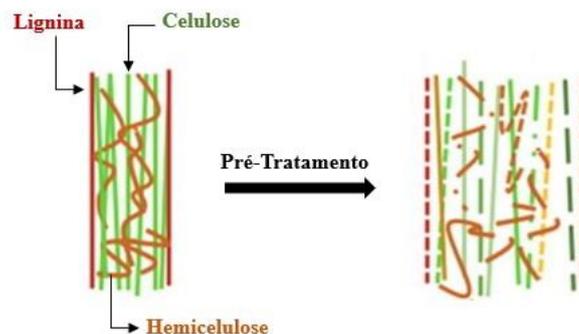


Figura 3.5 - Esquema do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica Fonte: Adaptado em Phuttaro et al. (2019).

No entanto, a liberação dos constituintes da parede celular pode acarretar a formação de produtos inibitórios, tanto na etapa de pré-tratamento como na hidrólise. Este fato acontece pela degradação das pentoses, hexoses e lignina. Os produtos inibitórios afetam o crescimento celular e o metabolismo dos microrganismos, sendo potenciais inibidores na fermentação e, conseqüentemente, impactam na produção de bioetanol (Chen et al., 2020; Hemansi et al., 2022).

Fockink et al. (2020) enfatizam que a remoção da lignina é um fator essencial para melhorar a eficiência da hidrólise enzimática, uma vez que a lignina pode causar ligações improdutivas e/ou irreversíveis entre as celulasas e as  $\beta$ -glicosidasas, o que dificulta o processo de hidrólise. Esses mesmos pesquisadores destacam que o aumento da área de superfície da biomassa proporciona uma maior acessibilidade das enzimas aos carboidratos, facilitando a ação enzimática. Além disso, estudos realizados por Bernardo et al. (2019) e Fockink et al. (2020) demonstram que a alteração e redução da cristalinidade da biomassa também podem contribuir para melhorar a eficiência da hidrólise enzimática.

Sabe-se que o principal desafio na conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustível, por exemplo bioetanol, é reduzir a recalcitrância da biomassa. Portanto, a eficiência do pré-tratamento pode ser afetada pela cristalinidade da celulose, baixa disponibilidade de área superficial acessível, teor de lignina e o arranjo de encapsulamento da parede celular (Saravanan et al., 2022).

De acordo com Ashokkumar et al. (2022), o pré-tratamento apresenta custo elevado pela demanda em operação e gasto energético. Com isso, para o adequado desenvolvimento desta técnica é necessário visar a redução de custos, preocupações ambientais,

minimização na formação de inibidores que possam afetar a fermentação e produção de sólidos com elevada concentração de celulose e hemicelulose.

No contexto de superar a recalcitrância da biomassa lignocelulósica, a utilização de técnicas físicas, físico-químicas, químicas e biológicas de pré-tratamento é essencial (Jugwanth et al., 2020; Saravanan et al., 2022). Diferentes pesquisadores, como Fockink et al. (2020) e Bernardo et al. (2019), têm analisado a eficácia de diversos pré-tratamentos e o impacto no rendimento da hidrólise enzimática. Por exemplo, Fockink et al. (2020) empregaram resíduos da fiação de algodão (resíduo de algodão sujo “cotton filter powder” – DCR e pó de filtro de algodão “dirty cotton residue” – CFP) como matéria-prima, buscando converter glucano em glicose e xilano em xilose. Já Bernardo et al. (2019) utilizaram palha de trigo e resíduos de eucalipto para converter glucano em glicose.

Os pesquisadores aplicaram diferentes pré-tratamentos, como o uso de imidazol, líquido iônico e acetato por Fockink et al. (2020) e Bernardo et al. (2019), respectivamente. Estes processos permitiram a obtenção de frações de celulose, hemicelulose e lignina de alta pureza. A mudança na cristalinidade da celulose da biomassa foi observada a partir dos métodos de pré-tratamento propostos por Fockink et al. (2020) e Bernardo et al. (2019), o que afetou diretamente o rendimento de glicose na hidrólise enzimática.

Os resultados obtidos pelos pesquisadores foram notáveis. Fockink et al. (2020) alcançaram 45,5% (p.v<sup>-1</sup>) de deslignificação para biomassa DCR, obtendo um rendimento de 78,0 mol% para a conversão de glucano e 94,9 mol% para a conversão de xilana. Por outro lado, a biomassa CFP com 16,0% (p.v<sup>-1</sup>) de deslignificação obteve 75,8 mol% de glucano e 94,9 mol% de xilano. Utilizando 13,7 % p.p<sup>-1</sup> de sólidos totais do substrato e 20 FPU.g<sup>-1</sup> de glucano, eles conseguiram 40 g.L<sup>-1</sup> de glicose.

Em relação ao pré-tratamento com acetato, Bernardo et al. (2019) obtiveram um rendimento de 93,1 mol% para a conversão de glucana em glicose para a palha de trigo e 82,9 mol% para o eucalipto. No entanto, a partir da biomassa palha de trigo e eucalipto com hidrogenossulfato líquido iônico no pré-tratamento, eles obtiveram 61,6 mol% e 7,9 mol%, respectivamente. Esses resultados destacam a importância dos diferentes pré-tratamentos na eficiência da hidrólise enzimática.

Existem vários métodos descritos na literatura e a seleção do tipo de pré-tratamento a ser utilizado na deslignificação da biomassa é fundamentada na composição da matéria-

prima e o produto final. A Figura 3.6 exemplifica a classificação para os diferentes métodos encontrados na literatura.

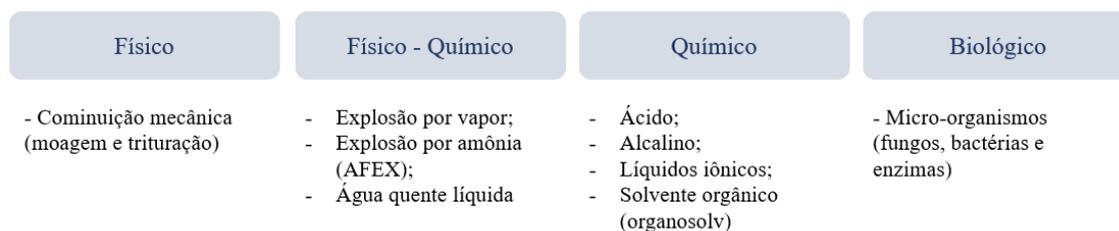


Figura 3.6 - Classificação das técnicas de pré-tratamento Fonte: O Autor.

#### a) Pré-tratamento Físico

Geralmente, o pré-tratamento físico é o pré-requisito para outros processos (Li et al., 2022b). Nesta técnica, ocorre a redução mecânica do tamanho das partículas, antes da introdução destas em um reator, como também a redução da cristalinidade da celulose (Ashokkumar et al., 2022). Esta diminuição de tamanho ocorre por processos de cominuição, tais como moagem e trituração (Saravanan et al., 2022). Além disso, também se tem o processo de irradiação.

Heller e Einfalt (2020) ressaltam que a biomassa pré-tratada por técnicas físicas apresentam resultados efetivos na hidrólise enzimática. Isto ocorre pelo aumento da área superficial de contato e redução na cristalinidade da celulose (Ashokkumar et al., 2022). Por exemplo, Chouaibi et al. (2020) utilizaram como primeira etapa em seu processo a trituração da casca de abóbora para a produção de bioetanol, com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e aumentar a superfície de contato para a hidrólise e fermentação. O mesmo foi realizado por Raina et al. (2020), porém a serragem foi a biomassa utilizada neste estudo.

Ortiz e Oliveira Júnior (2014) salientam que a moagem e trituração são processos mecânicos, em que a biomassa fica em contato com esferas dentro de um tambor circular para obter tamanhos de partículas uniformes. Já o pré-tratamento por irradiação tem-se presença de raios gama para ocorrer a quebra das ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas.

#### b) Pré-tratamento Físico-Químico

Esta técnica emprega condições de trabalho, pressão e temperatura, e produtos químicos que modificam as propriedades físicas e químicas da biomassa (Ashokkumar et al., 2022). Geralmente, no pré-tratamento físico-químico a hemicelulose e lignina são removidas e

a celulose é degradada (Saravanan et al., 2022). Na literatura, os métodos relacionados a esta categoria incluem explosão a vapor, explosão por amônia (AFEX, do inglês *Ammonia Fiber Explosion*) e pré-tratamento por água quente líquida.

- Pré-tratamento por explosão a vapor

Este pré-tratamento utiliza vapor saturado de alta pressão, que causa descompressão explosiva (Ashokkumar et al., 2022). Inicialmente, a biomassa é submetida a vapor pressurizado e, em seguida ocorre a despressurização para atingir a pressão atmosférica (Rezania et al., 2020; Saravanan et al., 2022). Com isso, os compostos hemicelulose e lignina são degradados e tem-se a remoção da celulose (Rezania et al., 2020). Entretanto, com a solubilização da lignina, pode-se ocorrer a formação de inibidores (Heller e Einfalt, 2020).

- Pré-tratamento por explosão por amônia (AFEX)

O pré-tratamento por explosão por amônia é semelhante ao descrito anteriormente. Dessa forma, a biomassa é tratada com amônia anidra pressurizada. Assim, pelo contato com a amônia e redução da pressão tem-se uma rápida expansão de gás amônia, causando inchaço e ruptura das fibras da biomassa (Ashokkumar et al., 2022). Com isso, ocorre a descristalização parcial da celulose, fato que aumenta a acessibilidade desse componente ao ataque enzimático, na etapa de hidrólise.

Assim, a lignina e hemicelulose são solubilizadas e permanecem na biomassa (Ashokkumar et al., 2022). Além disso, a amônia utilizada no processo pode ser recuperada e reutilizada, sendo um processo economicamente viável. No entanto, pode-se ocorrer modificações estruturais da parede celular, incluindo alteração na estrutura da celulose (Zhao et al., 2020).

- Pré-tratamento por água quente líquida

Este método também conhecido como tratamento hidrotérmico (LHW, do inglês *Liquid Hot Water*), solubiliza a hemicelulose (componente removido) pela utilização de água quente (para degradação da biomassa) a alta pressão (para manter no estado líquido) e torna a celulose mais acessível ao ataque enzimático (Rezania et al., 2020). Assim, tem-se a ruptura da estrutura recalcitrante da parede celular, com a remoção por degradação em frações solúveis da hemicelulose e parte da lignina (Ortiz et al., 2020).

Com isso, os componentes da fase insolúvel são transferidos em água quente para a fase solúvel. Contudo, pode-se ocorrer formação de inibidores durante a digestibilidade, devido a degradação dos produtos na etapa anterior. Sendo assim, para evitar a presença de inibidores, na etapa de pré-tratamento, é recomendado o controle do pH entre 4 e 7 (Ortiz et al., 2020).

Diante dos processos físico-químicos descritos, Duarte et al. (2021) utilizaram a técnica de água quente líquida para pré-tratar os resíduos de café, visando melhoria na conversão em açúcares fermentescíveis. Assim, em um reator, a biomassa foi misturada em solução a 20% p/p em H<sub>2</sub>O quente a 230 °C, por 10 min. Com isso, teve-se a decomposição da celulose e hemicelulose.

Já Zhang et al. (2017), aplicaram o processo de explosão a vapor catalisada por ácido na espiga de milho. Assim, trabalharam com concentrações de ácido entre 0,1-1,5% em peso, para o ácido sulfúrico e ácido oxálico a pressão de 1,0-1,8 MPa. Com isso, foi possível solubilizar a celulose e lignina, deixando a hemicelulose acessível à hidrólise.

#### c) Pré-tratamento Químico

No método de pré-tratamento químico, tem-se a presença de reagentes químicos que auxiliam na redução da recalcitrância da biomassa lignocelulósica. Assim, ocorre a remoção da lignina e hemicelulose e, conseqüentemente, a redução da cristalinidade da celulose (Saravanan et al., 2022). Esta categoria é composta pelos métodos de pré-tratamento ácido, alcalino, líquidos iônicos e solvente orgânico (organosolv).

- Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido é bastante aplicado para a produção do bioetanol (Rezania et al., 2020). Os ácidos mais utilizados para pré-tratar a biomassa são fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), acético (CH<sub>3</sub>COOH), nítrico (HNO<sub>3</sub>) e sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Neste método, tem-se a degradação da hemicelulose (convertidas em açúcares solúveis – ocorre solubilização) e quebra das ligações polissacarídeo-lignina (lignina solubiliza e precipita em meio ácido), deixando a celulose acessível às enzimas (Rezania et al., 2020; Saravanan et al., 2022).

- Pré-tratamento alcalino

Segundo Ashokkumar et al. (2022) e Saravanan et al. (2022), as bases mais utilizadas para essa metodologia incluem o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio

(Ca(OH)<sub>2</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>) e ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO). Assim, na presença de uma base ocorre alteração na estrutura da lignina e solubilização parcial da hemicelulose, com remoção seletiva de lignina sem perder açúcares redutores e carboidratos (Rezania et al., 2020).

Saravanan et al. (2022) salientam que, comparado ao método ácido, no pré-tratamento alcalino tem-se uma menor degradação da biomassa. Entretanto, apresenta tempo longo de reação (Rezania et al., 2020).

- Pré-tratamento baseado em líquidos iônicos

Neste processo, tem-se a solubilização da celulose e lignina a partir da utilização de líquidos iônicos (LIs). Estes líquidos iônicos ligam-se a biomassa lignocelulósica por ligações de hidrogênio inter e intramolecular (Ashokkumar et al., 2022). Entretanto, não é economicamente viável pelo consumo elevado de energia para a recuperação de reagentes e impacto ambiental significativo (geração de resíduos com difícil recuperação) (Rezania et al., 2020).

- Pré-tratamento com solvente orgânico

Neste método, tem-se a deslignificação (solubilização da lignina) da biomassa por meio de uma mistura de solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, etilenoglicol e álcool tetrahidrofurfúrico) associados à água e à ácidos orgânicos (oxálico, acetilsalicílico ou salicílico) (Rezania et al., 2020; Ashokkumar et al., 2022). Além disso, para evitar a degradação da hemicelulose na deslignificação, pode-se realizar uma pré-hidrólise.

O método organosolv é um tipo de pré-tratamento com solvente orgânico. Em suma, o processo com solvente orgânico tem como objetivo obter frações de celulose, hemicelulose e lignina com alta pureza. Contudo, a lignina com alta pureza é uma preocupação econômica, pois pode causar a formação de inibidores e afetar o rendimento na produção de açúcares fermentescíveis (Rezania et al., 2020).

Raina et al. (2020) realizaram o pré-tratamento da serragem a partir da técnica ácida com 1,27% de HCl, em condições de 121 °C e 10% de biomassa, por 22,43 min. Assim, concluíram que as ligações covalentes hidrofóbicas entre a hemicelulose-lignina e celulose-hemicelulose foram quebradas devido ao pré-tratamento, com remoção parcial de hemicelulose e lignina da biomassa. Além disso, o ácido utilizado aumentou a área de superfície do substrato, fato que aumentou a acessibilidade da enzima para a etapa de hidrólise enzimática.

A mesma técnica foi utilizada por Yu et al. (2020). No entanto, trabalhou-se com microalgas para a produção de bioetanol. Além disso, as condições operacionais e ácido utilizado foram modificados, sendo utilizado ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para o pré-tratamento em condições de processo de 160-170 °C, por 5-10 min.

#### d) Pré-tratamento Biológico

A característica do pré-tratamento biológico é a utilização de micro-organismos (fungos, bactérias ou enzimas) para a deslignificação da biomassa (Ashokkumar et al., 2022). Por exemplo, com o objetivo de produzir bioetanol, Torreiro et al. (2016) utilizaram fungos *Irpex lacteus* para pré-tratar resíduos agrícolas (palha de milho, palha de cevada, sabugo de milho e palha de trigo), tendo remoção de 45,8% de lignina da biomassa lignocelulósica.

De acordo com Saravanan et al. (2022), este método tem impacto expressivo diante das técnicas já descritas, apresentando eficiência na diminuição da cristalinidade e polimerização, aumento na área de superfície acessível e eliminação da lignina na biomassa lignocelulósica pela presença de enzimas.

No pré-tratamento biológico, tem-se a mínima formação de inibidores, sem necessidade de recuperação de produtos químicos e baixo impacto ambiental (Ashokkumar et al., 2022). Porém, é necessário longo tempo de incubação quando se utiliza fungos no processo de deslignificação, além de produzir baixo rendimento de hidrolisado (Rezania et al., 2020; Saravanan et al., 2022).

Em suma, estes métodos apresentam características distintas para a remoção de componentes e obtenção do produto final. Dessa forma, percebe-se que as técnicas de pré-tratamento se encontram em fase de desenvolvimento, sendo necessário o aperfeiçoamento destes processos propostos na literatura (Sadhukhan et al., 2019; Rezania et al., 2020; Rasid et al., 2021; Sidana e Yadav, 2022).

Conforme mencionado, tornar a celulose mais acessível à enzima é um dos principais objetivos do pré-tratamento para a produção de biocombustíveis (Silveira et al. 2015). Nesse sentido, diversos métodos de pré-tratamento removem frações de hemicelulose para reduzir restrições estruturais durante a hidrólise enzimática da celulose (Gírio et al. 2010). No entanto, é importante ressaltar que a hemicelulose também possui grande

interesse, pois pode aumentar o rendimento do biocombustível a partir da biomassa lignocelulósica (Gírio et al. 2010; Akhtar et al. 2015).

Dependendo do pré-tratamento e das condições operacionais, a hemicelulose pode ser convertida em açúcares hexose e pentose, que, por sua vez, podem ser transformados em produtos de valor agregado, como xilitol, etanol, butanodiol, butanol, polilactatos, entre outros (Gírio et al. 2010; Akhtar et al. 2015). Gírio et al. (2010) destacam que os pré-tratamentos mais comuns para produzir a solubilização seletiva de hemicelulose e sólidos enriquecidos com celulose, visando ao posterior bioprocessamento, são os processos envolvendo ácidos, água e vapor.

Portanto, ao realizar o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, é importante considerar a obtenção da hemicelulose em fatores de menor severidade, evitando a degradação dos açúcares hemicelulósicos (Gírio et al. 2010). Dessa forma, explorar a hemicelulose e garantir a otimização do pré-tratamento podem contribuir para melhorar o processo de produção de biocombustíveis a partir de biomassa lignocelulósica.

Sendo assim, a metodologia mais adequada para melhorar a acessibilidade da enzima à celulose, minimizando a formação de inibidores na conversão da biomassa em bioetanol, deve ser definida. Além disso, percebe-se que o método escolhido está relacionado ao polissacarídeo (celulose, hemicelulose ou ambos) a ser hidrolisado, como também a concentração dos constituintes da biomassa para a formação dos açúcares fermentescíveis é importante. Este fato foi avaliado por Heller e Einfalt (2020), que realizaram testes comparativos entre duas técnicas de pré-tratamento usando flores silvestres como biomassa lignocelulósica. Os estudiosos utilizaram o método de explosão a vapor e explosão por amônia e alcançaram formação de açúcares fermentescíveis na concentração de 2,9-13,9 g.L<sup>-1</sup> e 2,3-15,0 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Com o propósito de melhorar o rendimento de bioetanol, é sugestivo a utilização de métodos combinados. Com isso, foi salientado por Rezania et al. (2020) e Ashokkumar et al. (2022), a necessidade da combinação de alguns métodos que podem influenciar positivamente no rendimento de glicose na hidrólise. Por exemplo, Chen et al. (2022) realizaram o pré-tratamento da palha de milho em dois estágios. Assim, a biomassa foi pré-tratada com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) diluído assistido por ultrassom e alcançaram resultados satisfatórios, com degradação de 92,40% da hemicelulose e 57,41% de remoção da lignina, deixando a celulose acessível à enzima.

### 3.3.2 Hidrólise

Sabe-se que a hidrólise contempla as etapas para o processo de conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustível líquido. Nesta etapa tem-se a produção de açúcares fermentescíveis, que serão encaminhados para o processo de fermentação e posterior destilação, onde ocorrerá a separação do produto de interesse.

A partir do exposto no Tópico 3.2, percebe-se que é inviável a hidrólise sem antes realizar o pré-tratamento da biomassa, devido à recalcitrância da matéria lignocelulósica. Estima-se que somente 20% de rendimento teórico pode ser alcançado na hidrólise enzimática a partir da biomassa sem nenhum pré-tratamento (Sidana e Yadav, 2022). Assim, com a celulose e hemicelulose acessíveis, é possível obter melhor eficiência na hidrólise desses polissacarídeos.

Neste contexto, existem as técnicas de hidrólise ácida e enzimática para a formação do hidrolisado. Um dos fatores que diferenciam os métodos de hidrólise ácida e enzimática é o catalisador utilizado no processo, sendo eles ácido e de origem biológica, respectivamente. Além disso, a velocidade de conversão na hidrólise ácida é mais rápida comparada à enzimática, fato justificado pela presença de catalisador ácido que propicia a formação de hexoses (Costa et al., 2021). No entanto, os métodos biológicos são os mais propícios para quebrar a celulose e hemicelulose em monômeros simples (Melendez et al., 2022). Na ácida são formados subprodutos indesejáveis que reduzem a eficiência na etapa de fermentação.

#### a) Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida, como o nome já remete, realiza o processo em meio ácido e na presença de água, a partir da conversão dos polissacarídeos em hexoses. Normalmente, o catalisador utilizado nesse processo é o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em concentrações variadas (Panahi et al., 2020). De acordo com Costa et al. (2021), temperatura, pressão e concentração de reagente são os principais parâmetros que influenciam nesta etapa.

Inicialmente, ocorre a hidrólise da hemicelulose com a formação de pentoses a baixas temperaturas. Em seguida, trabalha-se com elevadas temperaturas para melhorar a eficiência na hidrólise da celulose com conversão em hexoses. Entretanto, devido à obtenção desses monossacarídeos, também existe a formação de inibidores que afetam a fermentação para a produção de bioetanol.

Em muitos momentos, a hidrólise ácida é vista como promissora pela sua conversão rápida em açúcares fermentescíveis. No entanto, tem-se a necessidade de trabalhar com equipamentos resistentes à corrosão (Panahi et al., 2020). Além disso, é necessária uma etapa de desintoxicação antes da fermentação, já que utilizam reagentes químicos em seu processo, podendo causar impacto significativo ao meio ambiente.

#### b) Hidrólise Enzimática

Diferentemente da hidrólise ácida, a hidrólise enzimática visa hidrolisar, principalmente, a celulose a partir da utilização de biocatalisadores. Além disso, demandam condições operacionais mais brandas para temperatura entre 45-50 °C e pH 4,8, por utilizar como catalisadores enzimas e micro-organismos (Meenakshisundaram et al., 2021).

De acordo com Meenakshisundaram et al. (2021), por trabalhar em condições mais brandas, pode-se alcançar alta especificidade no hidrolisado, como também produzir elevado rendimento de glicose sem ocasionar problemas de corrosão no reator. Sabe-se que a biomassa lignocelulósica escolhida para ser avaliada neste trabalho apresenta concentrações elevadas de celulose. Sendo assim, a aplicação da técnica de hidrólise enzimática para a celulose torna-se propícia na conversão em açúcares fermentescíveis.

O catalisador utilizado neste processo é a celulase, que é um complexo enzimático de endoglucanases, exoglucanases e  $\beta$ -glucosidases (Costa et al., 2021). Estas celulases são produzidas a partir de cepas de *Trichoderma* e *Aspergillus* (Zhang e Wu, 2021). Diante do exposto no tópico sobre a estrutura da parede celular vegetal, Tópico 3.2, nota-se que a celulose apresenta um elevado grau de cristalinidade, sendo impedimento ao ataque enzimático.

Com isso, a celulase hidrolisa a celulose via oligômeros. Assim, as endoglucanases realizam a quebra da molécula, as exoglucanases atacam as terminações não-redutoras e removem a celobiose presente na estrutura linear da celulose e as  $\beta$ -glucosidases hidrolisam a celobiose e outros oligômeros à glicose (Costa et al., 2021). Entretanto, as enzimas celulases disponíveis comercialmente apresentam baixa atividade de  $\beta$ -glucosidases, ocorrendo hidrólise incompleta da celobiose (Meenakshisundaram et al., 2021). Assim, são adicionadas enzimas extras de  $\beta$ -glucosidases à mistura de hidrólise.

Em suma, na hidrólise enzimática ocorre a adsorção da celulase na superfície do substrato (celulose) e posterior quebra das ligações glicosídicas em açúcares fermentescíveis.

Neste contexto, o hidrolisado formado na hidrólise enzimática segue para a fermentação. Nesse momento, as moléculas de glicose são fermentadas pela presença de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*), por meio da fermentação alcoólica e destilação convencional, para a produção de biocombustível líquido (por exemplo, o bioetanol).

Recentemente, pesquisadores estão intensificando esforços para o desenvolvimento de metodologias de alimentação em biorreatores com altas cargas de sólidos na etapa de hidrólise enzimática, carga de sólidos entre 20 a 25% insolúveis em água (Cavalcanti-Montaño et al., 2013; Rocha et al., 2018; Pratto et al., 2020). Este tipo de técnica pode proporcionar elevadas concentrações de açúcar no hidrolisado e, conseqüentemente pode melhorar a eficiência energética nas etapas subsequentes (Rocha et al., 2018).

No entanto, a proposta de elevadas taxas de concentração de sólidos na alimentação implica na formação de inibidores, inibição/desativação enzimática devido à alta concentração de açúcares, como também ineficiência na homogeneidade da mistura, causando problemas na transferência de massa e calor (Rocha et al., 2018; Pratto et al., 2020). Dessa forma, é necessário encontrar um processo eficiente para a produção de bioetanol.

Para tanto, a técnica de batelada alimentada pode ser promissora para a hidrólise enzimática em elevadas cargas de sólidos (Rocha et al., 2018; Pratto et al., 2020). Esta metodologia pode proporcionar um aumento no rendimento da conversão de celulose em glicose e, conseqüentemente, melhora na homogeneidade da mistura e consumo de energia aceitável (Rocha et al., 2018). Entretanto, existem alguns desafios para o processo em batelada alimentada, dentre eles: modelar o comportamento de reação e determinar estratégias para alimentação do substrato e enzima (Godoy et al., 2019)

Conforme relatado, a conversão da biomassa em fonte de energia, ou bioenergia, pode ser conduzida por diferentes rotas, as quais integram as técnicas de pré-tratamento e hidrólise enzimática abordadas anteriormente. De acordo com Jugwanth et al. (2020), a produção de bioetanol pode ser realizada em três tipos de processos, sendo eles: hidrólise e fermentação separadas (SHF), sacarificação e fermentação simultâneas (SSF) e SSF com etapa de pré-hidrólise (PSSF). Na Tabela 3.1 são apresentados alguns estudos

encontrados na literatura que aplicaram diferentes técnicas de processo para obtenção do bioetanol.

Tabela 3.1 Comparação de técnicas na hidrólise para obtenção de bioetanol

Método	Resultados	Referência
Sacarificação e co-fermentação simultâneas (SSCF), usando palha de milho.	Eficiência no processo de 93,37%.	Chen et al. (2022)
Sacarificação e fermentação simultâneas (SSF) com uso de serragem como matéria-prima.	A planta processou 70.088 ton de biomassa/ano, com capacidade de produção de 11.650 ton de etanol/ano. foi possível atingir 351 L/ton de produtividade de etanol.	Alio et al. (2021)
SSF com bagaço da cana-de-açúcar.	86,56% (p/p) de conversão da celulose em glicose, com produção de 241,2 mg de bioetanol/g de biomassa	Chatterjee e Mohan (2021)
SSF com bagaço da cana-de-açúcar.	Concentração máxima de bioetanol de 3,12 g.L <sup>-1</sup> e 0,29 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> na taxa de rendimento de produção	Jugwanth et al. (2020)
Hidrólise separada e co-fermentação (SHCF) com serragem.	Eficiência de conversão de 97%, concentração máxima de 9,43 g.L <sup>-1</sup> de bioetanol e produtividade de 0,39 g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	Raina et al. (2020)

A eficiência na hidrólise depende de fatores como a concentração e composição do substrato pré-tratado, concentração e desempenho da enzima, rendimento de glicose, dentre outros. Portanto, não é uma etapa trivial. Assim, a modelagem e otimização deste processo pode ser essencial para a obtenção de elevadas taxas de conversão da biomassa em glicose, e posterior produção de bioetanol.

#### 4 MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO NA ETAPA DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

A modelagem e a simulação são ferramentas essenciais em processos industriais para prever e analisar as condições operacionais, permitindo a minimização de erros e gargalos na produção de biocombustíveis. Essa abordagem também promove uma melhor

eficiência na utilização de recursos, otimização do tempo e redução dos custos operacionais (Saravanan et al., 2022).

A representação de processos químicos, físicos e biológicos, desde testes de bancada até operações em grande escala, pode ser analisada por meio de métodos matemáticos e simulação. Na literatura, existem numerosas pesquisas relacionadas à modelagem e simulação de processos (Nogueira et al., 2020; Singh et al., 2021; Oliveira et al., 2021; Wang et al., 2022a; Storchak et al., 2022).

A otimização também tem sido amplamente empregada por pesquisadores para alcançar maior eficiência no processo (Locatelli et al., 2019; Godoy et al., 2019; Coelho et al., 2020). Através da otimização, é possível identificar as condições ideais de operação, maximizando o rendimento e a eficiência do processo, bem como reduzindo custos e tempo de operação.

Contudo, pesquisas têm se concentrado em obter elevados rendimentos na hidrólise enzimática da celulose, utilizando altas cargas de sólidos (> 15% p/p) (Godoy et al., 2019). Entretanto, essa abordagem pode apresentar alguns problemas, como aumento da viscosidade no meio reacional e limitações na transferência de massa, resultando em uma diminuição na conversão de celulose em glicose. Outras barreiras à produção de bioetanol a partir de celulose, pela rota bioquímica, incluem o alto custo das enzimas e a cinética lenta que reflete o mecanismo (baixa taxa de operação) (Angarita et al., 2015).

Assim, a modelagem da etapa de hidrólise enzimática é fundamental para avaliar o comportamento da reação e determinar as políticas adequadas de alimentação, além de analisar e otimizar os principais parâmetros do sistema de conversão (Godoy et al., 2019; Zhang et al., 2021b). Vale ressaltar que o mecanismo de uma reação enzimática é composto por uma sequência de reações elementares (Fogler, 2009), e seu entendimento é essencial para o avanço e a eficiência dos processos envolvidos na produção de biocombustíveis. Essa sequência de reações é representada pelas reações (a) até (e).

- 1) A enzima (E) reage com o substrato (S) para formar um complexo enzima-substrato (E.S).



- 2) O complexo (E.S) pode ser decomposto, voltando à substrato (S) e enzima (E).



3) Ou o complexo pode reagir com água (W) para formar o produto (P), como também regenerar a enzima (E).



Dessa maneira, pelo rearranjo entre as leis de velocidade das reações (a), (b) e (c), tem-se a lei de velocidade de consumo do substrato representada pela Equação (4.1) (Fogler, 2009):

$$-r_S = \frac{k_1 k_3 (W) (E_t) (S)}{k_1 (S) + k_2 + k_3 (W)} \quad (4.1)$$

Sendo que  $E_t$  denota a concentração total de enzima

Segundo Fogler (2009), para uma reação de substrato com enzima ocorrendo em solução aquosa, provavelmente, a água estará em excesso, e a concentração da água pode ser considerada constante. Logo,

$$k_{cat} = k_3 (W) \quad (4.2)$$

$$K_M = \frac{k_{cat} + k_2}{k_1} \quad (4.3)$$

$$V_{m\acute{a}x} = k_{cat} (E_t) \quad (4.4)$$

De acordo com Fogler (2009), os parâmetros  $k_{cat}$  conhecido como número de renovação, que “representa o número de moléculas de substrato convertidas a produtos em uma única molécula de enzima, por unidade de tempo”;  $K_M$  é chamada de constante de Michaelis ou constante de afinidade, que representa o valor correspondente da atração da enzima por seu substrato; e  $V_{m\acute{a}x}$  é a velocidade de reação máxima para uma dada concentração total de enzima.

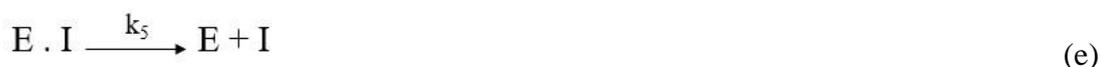
Assim, pelo rearranjo da Equação (4.1) dividindo-se o numerador e denominador por  $k_1$ , como também substituindo-se as Equações (4.2), (4.3) e (4.4) em (4.1), tem-se a equação de Michaelis-Menten (ou Lei da velocidade), conforme Equação (4.5) (Fogler, 2009).

$$-r_S = \frac{V_{m\acute{a}x} (S)}{K_M + (S)} \quad (4.5)$$

Ressalta-se que  $V_{\text{máx}}$  e  $K_M$  representam as reações enzimáticas que são descritas pela cinética de Michaelis-Menten, sendo que a concentração total de enzima influencia no comportamento de  $V_{\text{máx}}$  (Fogler, 2009). Além disso, a concentração do substrato é representada pela metade da sua velocidade de reação máxima, ou seja, a constante de Michaelis é igual à concentração para a qual a velocidade da reação é a metade da velocidade máxima (Fogler, 2009).

Conforme já salientado, um dos fatores que afetam a conversão de celulose em glicose é a formação de inibidores. De acordo com Fogler (2009), estes inibidores interagem com as enzimas, sendo incapazes de catalisar sua reação específica. Na literatura, a inibição competitiva, incompetitiva e não-competitiva são os três tipos mais comuns em reações enzimáticas (Fogler, 2009). No entanto, nesse trabalho será exemplificado a inibição competitiva, já que o modelo dinâmico analisado no estudo utilizou equação de MM com inibição pelo produto.

Geralmente, a ocorrência da inibição competitiva é justificada pelo fato de que as moléculas do substrato e inibidor são parecidas e, assim, competem pelo mesmo sítio da enzima (Fogler, 2009). Em outras palavras, uma outra substância (I), compete com o substrato pelas moléculas da enzima para formar um complexo inibidor-enzima (Fogler, 2009). Assim, além das reações elementares descritas anteriormente, para o processo com inibição competitiva deve-se incluir dois passos. Estes dois passos descrevem as reações que o inibidor se liga de forma reversível à enzima e estão representados pelas reações (d) e (e) (Fogler, 2009).



Com isso, a equação de Michaelis-Menten com inibição competitiva (ou Lei da velocidade da inibição competitiva) é representada pela Equação (4.6) (Fogler, 2009).

$$r_p = -r_s = \frac{V_{\text{máx}}(S)}{S + K_M \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \quad (4.6)$$

Em que,  $K_i$  representa a constante de inibição.

Para avançar no entendimento e previsão das propriedades na hidrólise da biomassa lignocelulósica, tem sido dedicado esforços ao desenvolvimento de modelos cinéticos

(Cavalcanti-Montaño et al., 2013; Sitaraman et al., 2019; Coelho et al., 2020; Yu et al., 2021). Esses modelos consistem em equações matemáticas que permitem avaliar o comportamento do processo. Através da combinação de testes experimentais e modelagem, sendo possível obter informações detalhadas sobre o mecanismo da hidrólise.

Por exemplo, Cavalcanti-Montaño et al. (2013) propuseram um modelo cinético de Michaelis-Menten pseudo-homogêneo, com inibição pelo produto. Esse modelo foi desenvolvido para a modelagem dinâmica de um reator em batelada alimentada com o objetivo de sustentar elevadas taxas de produção de glicose, adicionando enzima e substrato simultaneamente durante o processo. O modelo foi representado por equações empíricas para determinar a dinâmica de alimentação de substrato e enzima. Os pesquisadores não consideraram no modelo, de maneira explícita, adsorção ineficaz de enzima sobre a lignina, efeitos de interferência (superlotação de enzimas na matriz do substrato), inibição por celobiose e inativação térmica das enzimas. No entanto, esses fenômenos foram considerados nas constantes cinéticas presentes na equação que determina a velocidade de hidrólise. As enzimas foram agrupadas em um único pseudo-catalisador.

Para a validação do modelo, Cavalcanti-Montaño et al. (2013) realizaram experimentos em triplicata do processo de hidrólise enzimática em reator de bancada operando em batelada simples e alimentada. Com isso, eles compararam os resultados experimentais com os dados simulados obtidos pelo software *Matlab*, para avaliar se o modelo cinético ajustou-se aos resultados experimentais. Os pesquisadores observaram que foi possível alcançar concentração de glicose de  $160 \text{ g.L}^{-1}$  na simulação e, nos testes experimentais para a validação do modelo, a concentração do produto chegou a  $200 \text{ g.L}^{-1}$ .

Tervasmaki et al. (2017) desenvolveram um modelo aplicável à hidrólise enzimática em batelada alimentada, buscando elevada concentração de substrato. Os pesquisadores criaram dois modelos: um simplificado e outro completo. O modelo simplificado incluiu apenas a adsorção enzimática e uma reação de primeira ordem para o complexo enzima-substrato. Já o modelo completo levou em conta a inibição competitiva da glicose e fatores de taxa decrescentes relacionados ao comportamento do substrato e da enzima.

Nesse contexto, a composição do substrato foi considerada estruturalmente uniforme, sem distinção entre a celulose amorfa ou cristalina; a parte não celulósica foi considerada

inerte; não houve diferenciação entre comportamentos endo/exoenzimáticos; a taxa de conversão de celobiose em glicose não foi um fator limitante e não foi explicitamente incluída no modelo; a adsorção enzimática seguiu o comportamento de adsorção tipo Langmuir, e a taxa de reação foi de primeira ordem em relação à concentração de complexos enzima-substrato; e houve inibição competitiva da glicose.

Tervasmaki et al. (2017), nos testes experimentais, variaram concentração de sólidos entre 5 a 50 g.L<sup>-1</sup>, e conseguiram alcançar concentrações de glicose de até 100 g.L<sup>-1</sup>. Entretanto, para o modelo completo, que apresentou um ajuste mais preciso, os resultados foram abaixo de 40 g.L<sup>-1</sup>, com uma concentração inicial de sólidos a partir de 30 g.L<sup>-1</sup>.

Godoy et al. (2019) propuseram modelo cinético para descrever o processo de hidrólise em batelada alimentada para uma ampla faixa de teor de sólidos. Além disso, otimização foi realizada para fornecer estimativas iniciais das melhores condições para o processo de hidrólise em batelada alimentada. Assim, avaliaram dois tipos de substrato: bagaço pré-tratado hidrotermicamente (HB) e bagaço pré-tratado com ácido diluído e deslignificado (ADB). Inicialmente, esses pesquisadores realizaram testes experimentais para utilizar os resultados no modelo cinético a ser proposto por eles. A enzima utilizada na hidrólise foi um complexo comercial enzimático Cellic CTec2 e a atividade de celulase foi medida em 112,65 FPU.mL<sup>-1</sup>. A hidrólise enzimática realizada por Godoy et al. (2019) ocorreu em frascos de erlenmeyer de 500 mL, com agitação a 150 rpm, a 50 °C e pH 4,8 por 144h. Durante o experimento, foram coletadas amostras líquidas para determinar a quantidade de açúcares, glicose e celobiose. Ao final, também quantificaram o rendimento de glicose (%) e produtividade (g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>).

Após a realização dos testes experimentais e obtenção dos resultados para a hidrólise em batelada, Godoy et al. (2019) desenvolveram o modelo cinético. Os parâmetros e a verificação do modelo foram realizados a partir dos resultados obtidos com cargas de 5,15 e 20% p/v de sólidos. Dessa forma, para descrever o modelo, Godoy et al. (2019) realizaram algumas simplificações: desconsiderou-se a conversão de celobiose em glicose, o complexo enzimático é representado por uma única concentração, e nenhum modelo de adsorção foi utilizado. Além disso, os substratos são uniformes em acessibilidade e a reação é submetida à inibição competitiva pela glicose; foram desprezados os inibidores, como celobiose e xilose; a porcentagem de hemicelulose no bagaço pré-tratado é baixa e, assim, desprezível, e a lignina é inerte; a inativação enzimática é mínima e, portanto, desprezível.

Godoy et al. (2019) concluíram pelos resultados experimentais que a inibição do produto se torna mais severa à medida que a carga de sólidos aumenta. Portanto, a constante de inibição modificada foi determinada pela Equação (4.7).

$$k_I^* = k_{I,G} \left[ 1 - a \frac{(G^n)}{C_T} \right] \quad (4.7)$$

Sendo  $k_I^*$  a constante de inibição modificada ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $k_{I,G}$  a constante de inibição para glicose ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $G$  a concentração de glicose ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $C_T$  a quantidade total de celulose adicionada ao sistema ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $a$  um parâmetro com dimensão  $(\text{g.L}^{-1})^{(1-n)}$  e  $n$  é um parâmetro adimensional.

Diante das simplificações e suposições, o modelo cinético foi desenvolvido por Godoy et al. (2019) sendo representado pelas equações de balanço de massa, Equações (4.8) e (4.9), e a taxa de reação, Equação (4.10):

$$\frac{dC}{dt} = -r \quad (4.8)$$

$$\frac{dG}{dt} = 1,111r \quad (4.9)$$

$$r = \frac{k * E * C * R}{K_M \left[ 1 + \left( \frac{G}{k_I^*} \right) \right] + C} \quad (4.10)$$

Em que,  $C$  é a concentração de celulose ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $G$  a concentração de glicose ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo (h),  $r$  é a taxa de reação ( $\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ),  $k$  é a constante de velocidade da reação ( $\text{h}^{-1}$ ),  $E$  concentração de enzima ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $R$  reatividade do substrato,  $k_I^*$  é a constante de inibição modificada ( $\text{g.L}^{-1}$ ) e  $K_M$  é a constante de saturação de celulose ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

A estimativa dos parâmetros foi realizada usando problema de minimização. Assim, minimizou-se a função  $M(\theta)$ , Equação (4.11), sendo a mesma resolvida usando *Octave de\_min function*.

$$M(\theta) = \sum_{i=1}^{ne} \sum_{j=1}^{np} \left[ \left( \frac{f(x_{i,j}\theta) - g_{i,j}}{g_{i,j}} \right)^2 \right] \quad (4.11)$$

Sendo que  $f(x_{i,j}\theta)$  denota a concentração de glicose prevista,  $g_{i,j}$  representa a concentração de glicose medida,  $x_{i,j}$  é o vetor que contém as variáveis de estado,  $\theta$  é o

vetor dos parâmetros do modelo,  $ne$  é o número de experimentos e  $np$  o número de pontos experimentais por ensaio.

Dessa maneira, Godoy et al. (2019) realizaram a simulação e otimização do modelo. As simulações foram realizadas aplicando-se as condições experimentais observadas nos testes em batelada alimentada, sendo: teor inicial de sólidos em 10% p/v, concentração de enzima de 15 FPU.g<sup>-1</sup> e para a biomassa, a adição de 5% p/v de sólidos em três momentos a cada 6h de alimentação. Portanto, Godoy et al. (2019) determinaram a resposta do modelo, sendo ela a concentração de glicose, durante os tempos de 3, 6, 9, 12, 18, 24, 48, 72, 96 e 144h, e os dados coletados foram usados para calcular os efeitos de cada parâmetro.

Finalmente, otimização foi realizada por Godoy et al. (2019) para obter as políticas de alimentação que maximizam a concentração final de glicose. Essa otimização foi resolvida utilizando a *Octave de\_min function*. Foram impostas duas restrições, sendo o tempo total de reação limitado a 144h e a concentração de sólidos. Com isso, a solução ótima foi composta pela carga inicial de sólidos, intervalo de alimentação e quantidade de sólidos adicionados, e o número de operações de alimentação foi fixado durante a solução do problema.

Diante das simulações para os substratos com diferentes métodos de pré-tratamento e parâmetros estimados, conforme cada teste experimental, Godoy et al. (2019) concluíram que o modelo cinético proposto se ajustou aos dados coletados com precisão aceitável para as cargas de sólidos de 5,15 e 20% p/v.

Em relação à otimização, com número de operações de alimentação igual a 5, para o substrato HB, o sistema otimizado por Godoy et al. (2019) atingiu concentração de glicose de 131,24 g.L<sup>-1</sup>, correspondendo a 18% a mais do que no teste experimental. Além disso, Godoy et al. (2019) observaram uma diminuição no rendimento da reação de 67,56% para 65-63 %, devido à inibição do produto. Já para o substrato ADB, a otimização foi menos promissora, pois a concentração de glicose atingiu 131,46 g.L<sup>-1</sup>, sendo apenas 3,5% superior ao resultado experimental. Os rendimentos da reação também foram reduzidos, sendo 66,16% para 55-52%. Portanto, Godoy et al. (2019) observaram que a operação em batelada alimentada pode alcançar elevado teor de açúcar.

A Tabela 4.1 apresenta um compilado de modelos desenvolvidos na literatura para o processo de hidrólise enzimática.

Tabela 4.1- Compilado de modelos cinéticos desenvolvidos na literatura para o processo de hidrólise enzimática (continua)

Objetivo	Descrição do modelo	Resultados	Referência
<p>Descrever o rendimento de açúcares fermentescíveis, glicose e xilose na etapa de hidrólise enzimática.</p> <p><u>Substrato</u>: Bagaço pré-tratado com água quente, ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio.</p>	<p>Desenvolveram modelo cinético baseado na teoria de Michaelis-Menten e modelo de desativação enzimática. Para tanto, eles determinaram equações empíricas para a conversão de glucano em glicose e conversão de xilano em xilose.</p>	<p>Concluíram que a combinação dos modelos permitiu alta precisão de ajuste aos dados experimentais, para hidrólise enzimática por diferentes composições de bagaço pré-tratado, além de proporcionar a análise do rendimento na etapa de pré-tratamento.</p>	<p>Zhang et al. (2021c)</p>
<p>Descrever a taxa de hidrólise enzimática, analisando a natureza e intensidade de dois pré-tratamentos.</p> <p><u>Substrato</u>: palha de trigo, palha de milho e talos de cardo. Essas biomassas foram pré-tratadas com ácido sulfúrico diluído e etanol-água.</p>	<p>Propuseram um modelo cinético para avaliar a natureza e intensidade de dois pré-tratamentos. Assim, eles definiram a equação para a taxa de reação e constante cinética aparente. Essas equações dependem da intensidade do pré-tratamento, acessibilidade da enzima ao substrato e reatividade.</p>	<p>Concluíram que o modelo cinético descreve os resultados experimentais obtidos na hidrólise enzimática para as três matérias-primas utilizadas no estudo, em condições distintas de operação. Além disso, a palha de trigo foi a mais reativa e o talo de cardo a mais recalcitrante.</p>	<p>Wojtusik et al. (2020)</p>
<p>Desenvolveram modelo cinético para a reação de hidrólise enzimática em um reator, considerando a dinâmica de fluídos e o transporte de sólidos e espécies dissolvidas.</p> <p><u>Substrato</u>: Substrato de celulose.</p>	<p>Implementação de equações para transporte de fluídos (substrato e enzima), equação para determinar a concentração de substrato; concentração de enzima, levando em consideração a adsorção da enzima à celulose.</p>	<p>Concluíram que o modelo proposto previu perfeitamente os mecanismos de conversão que ocorrem na hidrólise enzimática. Além disso, o modelo forneceu fidelidade para capturar os gradientes de substrato dentro do reator.</p>	<p>Sitaraman et al. (2019)</p>

Tabela 4.1 - Comparativo entre os modelos cinéticos desenvolvidos na literatura para a hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar (continua)

Objetivo	Descrição do modelo	Resultados	Referência
<p>Descrever o processo de hidrólise em batelada alimentada para uma ampla faixa de teor de sólidos. Além disso, otimização para determinar as condições operacionais na etapa de hidrólise enzimática em batelada alimentada.</p> <p><u>Substrato:</u> Bagaço pré-tratado hidrotermicamente (HB) e bagaço pré-tratado com ácido diluído e deslignificado (ADB).</p>	<p>Eles propuseram um modelo cinético composto por equações empíricas para determinar a constante de inibição modificada, taxa de reação (envolve modelo de Michaelis-Menten com inibição pelo produto) e desenvolveram balanços de massa para a concentração de celulose e glicose.</p>	<p>Observaram que o modelo cinético se ajustou aos dados experimentais, principalmente para a carga de sólidos 5, 15 e 20% p/v. Além disso, foi possível alcançar elevados teores de açúcar para ambos substratos, em 131,24 g.L<sup>-1</sup> para o HB e 131,46 g.L<sup>-1</sup> ADB. Também, perceberam que o rendimento da reação para o substrato HB diminuiu de 67,56% para 65-63%, devido à inibição do produto. Já para o substrato ADB, o rendimento reduziu de 66,16% para 55-52%.</p>	<p>Godoy et al. (2019)</p>
<p>Analisar a sacarificação da celulose a partir da concentração de glicose, em um biorreator horizontal operando em batelada alimentada.</p> <p><u>Substrato:</u> Bagaço de agave pré-tratado hidrotermicamente.</p>	<p>Utilizaram um modelo cinético proposto por Zhang et al. (2010), para descrever a produção de glicose. Assim, eles consideraram no modelo a desativação da celulose como reação de primeira e segunda ordem.</p>	<p>O modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, para um biorreator horizontal operando em batelada alimentada. Para o teste experimental e simulação, a melhor concentração de glicose obtida foi com carga de sólidos a 25% com 195,60 g.L<sup>-1</sup> de glicose. Já com 30% de sólidos obtiveram concentração de glicose de 120 g.L<sup>-1</sup>.</p>	<p>Pino et al. (2019)</p>

Tabela 4.1 - Comparativo entre os modelos cinéticos desenvolvidos na literatura para a hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar (conclusão)

Objetivo	Descrição do modelo	Resultados	Referência
<p>Mostrar um modelo aplicável para a hidrólise em batelada alimentada, utilizando elevada concentração de substrato.</p> <p><u>Substrato:</u> Filtro de papel.</p>	<p>Foram desenvolvidos dois modelos, simplificado e completo. O modelo simplificado incluiu apenas a adsorção enzimática e a reação de primeira ordem do complexo enzima-substrato. O modelo completo envolveu a inibição competitiva da glicose e fatores de taxa decrescente relacionados ao comportamento do substrato e da enzima.</p>	<p>A concentração de sólidos variou de 5 para 50 g.L<sup>-1</sup>. Em testes experimentais, eles obtiveram concentrações de glicose de até 100 g.L<sup>-1</sup>. No entanto, para o modelo completo que apresentou melhor ajuste, encontraram resultados abaixo de 40 g.L<sup>-1</sup> para uma concentração inicial de sólidos de 30 g.L<sup>-1</sup>.</p>	<p>Tervasmaki et al. (2017)</p>
<p>Descrever a hidrólise enzimática em alta concentração de sólidos.</p> <p><u>Substrato:</u> palha de cana-de-açúcar pré-tratada com água quente.</p>	<p>Utilizaram o modelo cinético de Kadam et al. (2004). O modelo incluiu adsorção enzimática por inibição do produto, reatividade do substrato e conversão de hemicelulose em xilose. Porém, negligenciou a inativação enzimática térmica e mecânica.</p>	<p>O modelo apresentou um ajuste razoável aos dados experimentais com carga de sólidos variando entre 10-20% e alimentação enzimática entre 5 a 60 FPU.g<sup>-1</sup>. Essas condições permitiram obter concentrações de glicose de aproximadamente 110 g.L<sup>-1</sup>.</p>	<p>Angarita et al. (2015)</p>
<p>Desenvolveram modelo dinâmico para a alimentação de substrato e enzima na hidrólise, com propósito de alcançar elevadas concentrações de glicose.</p> <p><u>Substrato:</u> Bagaço pré-tratado por explosão a vapor e deslignificado com NaOH a 4%.</p>	<p>Determinaram os balanços de massa para volume, substrato e produto. Além disso, consideraram a equação para a taxa de reação, a partir da equação de Michaelis-Menten com inibição pelo produto (glicose). Propuseram equação para a alimentação de substrato e enzima.</p>	<p>A partir da simulação, os pesquisadores concluíram que era necessário alimentar três pulsos de enzima para o sistema analisado. Na simulação, foi possível alcançar concentrações de glicose em 160 g.L<sup>-1</sup> e, nos testes experimentais para a validação do modelo, concentração do produto de 200 g.L<sup>-1</sup>.</p>	<p>Cavalcanti-Montaño et al. (2013)</p>

Diversos objetivos e modelos foram abordados nos estudos apresentados na Tabela 4.1, visando descrever o rendimento de açúcares fermentescíveis e a concentração de glicose em diferentes sistemas. Os modelos incluem abordagens como teoria de Michaelis-Menten, desativação enzimática, transporte de fluidos e adsorção de enzima ao substrato. Os resultados demonstraram que os modelos propostos apresentam bons ajustes aos dados experimentais e fornecem informações relevantes para o entendimento e otimização da hidrólise enzimática.

Atualmente, pode-se observar avanços significativos na produção de biocombustíveis por meio da sinergia entre estudos experimentais, modelagem e simulação na etapa de hidrólise enzimática (Zhang et al., 2021b). Essas abordagens permitem aplicar estratégias para otimizar parâmetros, reduzir o consumo de enzimas, reaproveitá-las e alcançar altas taxas de conversão de celulose em glicose. Por exemplo, Soares et al. (2019) utilizaram regressão não-linear para determinar os parâmetros cinéticos de velocidade de reação máxima e a constante de Michaelis-Menten, essenciais para o modelo de hidrólise enzimática da sacarose. Com base em dados experimentais, Carvalho et al. (2013) analisaram diferentes modelos e determinaram seus parâmetros cinéticos. Cavalcanti-Montaño et al. (2013) realizaram um ajuste manual fino para definir os parâmetros do seu modelo.

A otimização também foi aplicada por Cruz et al. (2019), Leite et al. (2021) e Silveira et al. (2017) para estimar parâmetros em diferentes processos. Cruz et al. (2019) analisaram modelos empíricos da literatura para determinar a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente específico no sistema de adsorção. Silveira et al. (2017) trabalharam com equações empíricas para descrever o coeficiente de difusão na extração de óleo essencial, enquanto Leite et al. (2021) avaliaram um modelo cinético de desnaturação induzida pelo calor de proteínas do leite. Esses pesquisadores aplicaram diferentes estratégias, incluindo modelo linear e não-linear, para configurar o problema de otimização e estimar os parâmetros de cada modelo. Os parâmetros foram estimados resolvendo um problema de otimização baseado na soma dos erros ao quadrado entre os valores experimentais e simulados.

Apesar dos avanços na produção de biocombustíveis a partir de biomassa lignocelulósica, ainda existem desafios, principalmente no que diz respeito à sustentabilidade do processo (Cai et al., 2023; Xu et al., 2023). Para responder a estas preocupações, estão disponíveis

diversas ferramentas avançadas, nomeadamente a análise exergética (Ortiz et al., 2020; Batlle et al., 2022; Joseph et al., 2023).

Neste estudo, otimização dos parâmetros cinéticos do modelo e verificação do impacto da evaporação no sistema para determinar o ponto ideal de rendimento na produção de glicose foram realizados. Em seguida, conduziu-se uma análise detalhada da etapa de hidrólise enzimática, aplicando conceitos de exergia. O objetivo foi compreender melhor as perdas de energia e avaliar a sustentabilidade termodinâmica do processo envolvendo biomassa lignocelulósica.

## 5 EXERGIA

A exergia tem o propósito de analisar o sistema e/ou processo com foco na qualidade, quantidade e fluxos de materiais (Soltanian et al., 2020). Essa avaliação termodinâmica possibilita identificar oportunidades de melhoria na eficiência e na utilização dos recursos disponíveis. Com o objetivo de desenvolver processos sustentáveis e econômicos, a literatura apresenta pesquisas que utilizam essa técnica para avaliar o desempenho de um processo e, conseqüentemente adquirir informações relevantes para a otimização de um sistema (Valderrama et al., 2020; Kilmanoglu et al., 2021).

A técnica de exergia baseia-se na primeira e segunda leis da termodinâmica, em que apresenta a porção de energia útil que pode ser transformada em trabalho (Silva et al., 2021). Sendo assim, a disponibilidade ou exergia é o trabalho máximo gerado por um sistema interagindo com o meio ambiente.

A análise exergética é uma ferramenta eficaz para avaliar sistemas de energia renovável, incluindo a produção de biocombustíveis, destacando a capacidade dos componentes em produzir trabalho útil e medir impactos ambientais. Ela identifica irreversibilidades em cada etapa do processo, como na hidrólise enzimática, proporcionando oportunidades para aprimorar a eficiência e sustentabilidade (Aghbashlo et al., 2018; Boro et al., 2022).

Geralmente, os parâmetros de desempenho termodinâmico como eficiência e exergia destruída são utilizados para determinar a viabilidade termodinâmica de um sistema (Ofori-Boateng e Lee, 2013). De acordo com Ofori-Boateng e Lee (2013), a exergia destruída ( $Ex_{des}$ ) em um sistema consiste na exergia devido ao fluxo de massa, calor e trabalho, cujos componentes representam a irreversibilidade do sistema/processo, ou seja:

$$\sum Ex_Q + \sum Ex_W + \sum Ex_{m,e} - \sum Ex_{m,s} = Ex_{des} = T_0 S_{geração} = I \quad (5.1)$$

Em que,  $Ex_Q$  exergia devido ao calor,  $Ex_W$  exergia devido ao trabalho,  $Ex_{m,e}$  e  $Ex_{m,s}$  exergia devido ao fluxo de massa que entra e sai do sistema, respectivamente.  $T_0$  é a temperatura no estado de referência,  $S_{geração}$  representa a geração de entropia e  $I$  a irreversibilidade.

Dependendo do tipo de recurso e processo a ser considerado, a exergia total de um recurso devido ao fluxo de massa pode ser constituída pelos componentes físico, químico, cinético e potencial (Aghabashlo et al., 2018; Soltanian et al., 2020). Logo, a exergia total é representada por:

$$Ex = Ex_{ph} + Ex_{ch} + Ex_{ke} + Ex_{pe} \quad (5.2)$$

em que  $Ex$  denota a exergia total,  $Ex_{ph}$  exergia física,  $Ex_{ch}$  exergia química,  $Ex_{ke}$  exergia cinética e  $Ex_{pe}$  exergia potencial.

De acordo com Silva et al. (2021), deve-se avaliar a exergia de um sistema em relação a um ambiente de referência. Este ambiente de referência é representado pela temperatura a  $T_0 = 298,15$  K, pressão a  $P_0 = 1$  atm e uma composição de espécies química de referência (Silva et al., 2021). Usualmente, são definidas três composições ambientais de referência, sendo elas: composição dos gases no ar atmosférico, composição padrão da água do mar e composição da litosfera (Szargut, 1989; Ustaoglu et al., 2017). Assim, tem-se exergia nula ou estado morto um sistema completamente em equilíbrio com seu ambiente de referência, ou seja, equilíbrio térmico, cinético e potencial.

#### a) Exergia física

De acordo com Ofori-Boateng e Lee (2013), a exergia física pode ser definida pela temperatura ou pressão do sistema, ou seja, exergia mecânica ou térmica, respectivamente. A exergia física específica para fluxos pode ser determinada pela Equação (5.3) (Soltanian et al., 2020; Ortiz et al., 2020):

$$ex_{ph} = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (5.3)$$

Sendo  $h$  a entalpia específica ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ ) e  $s$  a entropia ( $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).  $h_0$ ,  $s_0$  e  $T_0$  correspondem ao estado de referência para a entalpia específica, entropia e temperatura absoluta (K), respectivamente.

b) Exergia química

Segundo Soltaniam et al. (2020), a exergia química específica das correntes presentes em sistemas de produção de biocombustíveis pode ser definida pela Equação (5.4):

$$Ex_{ch} = \sum_i \frac{1}{y_i M_i} \left( \sum_i y_i \varepsilon_i + \bar{R} T_0 \sum_i y_i \ln(y_i) \right) \quad (5.4)$$

Em que, o primeiro termo da equação  $\left(\frac{1}{y_i M_i}\right)$  refere-se a massa total do meio reacional (kg), sendo que  $y_i$  e  $M_i$  representam a fração molar e mássica, respectivamente.  $\varepsilon_j$  correspondente a exergia química específica ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ ) para a substância pura da corrente  $i$ ,  $\bar{R}$  constante dos gases ( $8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $0,287 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), e  $T_0$  temperatura do estado de referência (K).

Em relação aos compostos presentes no processo de produção de biocombustíveis, as exergias químicas padrão dos compostos inorgânicos e orgânicos podem ser encontradas na literatura (Ortiz et al, 2020). Porém, para os compostos inorgânicos indisponíveis, podem ser determinados utilizando a Equação (5.5) (Soltanian et al., 2020):

$$\varepsilon = -\Delta G + \sum_{\text{produto}} n_k \varepsilon_k - \sum_{\text{reagente}} n_l \varepsilon_l \quad (5.5)$$

Onde,  $G$  é a energia livre de Gibbs e  $n$  número de mols.  $k$  e  $l$  correspondem aos índices dos componentes presentes no produto e reagente, respectivamente.

Em outras palavras, a exergia química de um recurso em um sistema é a diferença do potencial químico e dos componentes puros do processo em relação às condições de referência, temperatura a 298,15 K e pressão a 1 atm (Ofori-Boateng e Lee, 2013). De acordo com Ofori-Boateng e Lee (2013), a exergia química é a contribuição mais importante para materiais lignocelulósicos, que determina o seu valor exergético. Essa exergia também pode ser calculada pela seguinte equação:

$$Ex_{ch} = \Delta G_f^0 + \sum_k N_k Ex_{ch,k}^0 \quad (5.6)$$

Sendo,  $N_k$  o número de moles da  $k$ -ésima espécie de referência,  $\Delta G_f^0$  a energia livre de Gibbs de formação da reação de referência e  $Ex_{ch,k}^0$  a exergia química padrão da  $k$ -ésima espécie de referência.

Foi relatado por Ofori-Boateng e Lee (2013) que para elementos e compostos em equilíbrio com o ambiente de referência, a exergia química é considerada zero. Ainda com o objetivo de determinar a exergia química padrão específica, para os compostos orgânicos sólidos estruturalmente complicados, ela pode ser calculada pela Equação (5.7) (Aghbashlo et al., 2018; Soltanian et al., 2020):

$$ex_{ch}^0 = 4,1868\{8177,79[C] + 5,25[N] + 27892[H] - 3173,66[O] + 0,15[O](7837,677[C] + 33888,889[H] - 4236,1[O])\} \quad (5.7)$$

Ou para compostos orgânicos líquidos e sólidos, a exergia química padrão específica pode ser determinada pela Equação (5.8) (Soltanian et al., 2020):

$$ex_{ch}^0 = 100\{363,439[C] + 1075,633[H] - 86,308[O] + 4,14[N] + 190,798[S] - 21,1[A]\} \quad (5.8)$$

em que,  $[C]$ ,  $[H]$ ,  $[O]$ ,  $[N]$ ,  $[S]$  e  $[A]$  denotam as frações em peso de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinzas na estrutura da biomassa.

No entanto, na literatura existem outros modelos para a determinação da exergia química padrão de compostos orgânicos, como também para moléculas biotecnológicas (Silva et al., 2021).

Perante o exposto até o momento, nota-se a importância no desenvolvimento de modelos matemáticos, a fim de propor rotinas automáticas para facilitar a análise de um processo e/ou sistema. Além disso, esta dinâmica de rotinas automáticas, alinhada à aplicação de análises termodinâmicas visando melhor eficiência versus sustentabilidade, pode proporcionar a definição de condições ótimas ao processo, podendo melhorar o desempenho, reduzir custos, como também minimizar o impacto ambiental causado pelos processos de conversão de biomassa em produtos de valor agregados.

### 5.1 Análise exérgica na etapa de hidrólise enzimática da celulose

Diferentes abordagens para otimizar a produção de biocombustíveis são exploradas, incluindo a operação em batelada alimentada (Godoy et al., 2019; Qian et al., 2022; Wang et al., 2022; Roberto et al., 2023; Hemansi and Saini, 2023). Sabe-se que a hidrólise enzimática operando em batelada alimentada é considerada promissora em comparação aos processos batelada simples, pois pode melhorar a homogeneização e,

consequentemente, aumentar o rendimento de glicose (Pino et al., 2018; Wang et al., 2022).

Na literatura existem estudos que utilizaram a análise exergética para avaliar o desempenho e sustentabilidade termodinâmica de processos de produção de biocombustíveis a partir biomassa lignocelulósica como matéria-prima (Ortiz et al., 2020; Batlle *et al.*, 2022). Por exemplo, Aghbashlo et al. (2018) utilizaram o conceito de exergia para definir as razões e as fontes ineficientes presentes no sistema, para a produção de ácido lático e energia elétrica, usando resíduos da usina de açúcar. Sendo assim, calcularam o desempenho exergético de todo o sistema, em que o sistema apresentou 207,69 MW de destruição total de exergia. Desta forma, concluíram que a subunidade de geração de vapor contribuía para a destruição total do sistema em 63,31%. Além disso, a eficiência exergética universal e funcional foram determinadas em 52,71% e 44,73%, respectivamente.

A sustentabilidade apresenta resposta significativa e o impacto ambiental diminui aproximando-se de zero quando a eficiência exergética se aproxima de 100%, conforme apresentado na Figura 5.1. Esta relação entre exergia e sustentabilidade é relatada de maneira detalhada por Dincer e Rosen (2005).

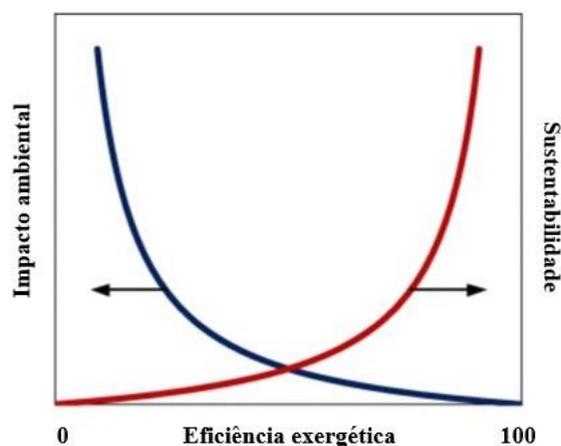


Figura 5.1 - Relação entre eficiência exergética, sustentabilidade e impacto ambiental Fonte: Aghbashlo et al. (2018a).

Contudo, a sustentabilidade termodinâmica do processo em batelada alimentada é pouco compreendida devido às limitações de estudos, conforme pode ser observado na Tabela 5.1. A Tabela 5.1 resume alguns estudos relevantes, demonstrando o potencial da biomassa lignocelulósica e da análise exergética na promoção de processos energéticos sustentáveis, bem como parâmetros que podem ser utilizados para tal análise.

Tabela 5.1 - Parâmetros termodinâmicos empregados na análise de exergia para avaliar sistemas na produção de biocombustíveis (continua)

Sistema estudado	Parâmetros analisados	Conclusão	Referência
Produção de bioetanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar e algas marrons em estado estacionário.	Exergia destruída	Perda total de 375,5 kW com utilização de bagaço e 21,66 kW com algas marrons como matéria-prima. Reações exotérmicas no pré-tratamento e na etapa de hidrólise enzimática foram identificadas como possíveis causas de perdas de exergia.	Joseph et al. (2023)
Obtenção de bioetanol a partir de macroalgas em estado estacionário, usando três distintos cenários.	Eficiência exergética universal e funcional, exergia destruída normalizada e potencial de melhora exergética.	Exergia destruída normalizada: 3,32%, 4,79% e 6,15% para os cenários avaliados. O cenário com menor taxa de destruição foi o mais sustentável. Por outro lado, o aumento da taxa foi causado pela presença da etapa de pré-tratamento. A eficiência exergética variou de 49,22% a 53,89% e a eficiência funcional de 7,82% a 15,3%. A unidade de cogeração apresentou uma notável melhoria exergica.	Loh et al. (2023)
Obtenção de bioetanol, biodiesel e biometanol a partir de óleo de palma e cana-de-açúcar em estado estacionário, considerando diferentes plantas.	Eficiência exergética e exergia destruída	Comparação entre a eficiência determinada pela primeira lei e pela segunda lei. A eficiência global de acordo com a 1ª Lei foi de 47% a 53%, enquanto a eficiência exergética foi de 25% a 35%. Essa redução na eficiência está relacionada a irreversibilidades nas etapas que apresentam reação química e transferência de calor.	Battle et al. (2022)

Tabela 5.1 - Parâmetros termodinâmicos empregados na análise de exergia para *avaliar* sistemas na produção de biocombustíveis (conclusão)

Sistema estudado	Parâmetros analisados	Conclusão	Referência
Análise em estado estacionário para as rotas convencional, bioquímica e termoquímica na obtenção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar.	Eficiência exergética e exergia destruída	A rota bioquímica foi a mais eficiente, tendo hidrólise, fermentação e combustão como principais fontes de irreversibilidade.	Ortiz et al. (2020)
Avaliação de diferentes processos para produção de bioetanol a partir de palha de trigo.	Eficiência exergética e potencial de melhora exergética	Eficiência exergética variando de 65,2% a 75,5%. O menor valor se deve à significativa entrada de energia no sistema. O pré-tratamento mostrou o maior potencial para melhoria exergética.	Hammond e Mansell (2018)
Análise em estado estacionário para diferentes pré-tratamentos na produção de bioetanol a partir de folhas de óleo de palma.	Eficiência exergética, exergia destruída e índice de sustentabilidade termodinâmico	Eficiência exergética: Pré-tratamento biológico (90,93%), organosolv (90,30%), explosão a vapor (66,65%). Índices de sustentabilidade: Pré-tratamento biológico (9,32), organosolv (7,43), explosão a vapor (1,56). A geração de entropia durante os processos de troca de calor e separação teve um impacto significativo na destruição exergética e, conseqüentemente, na eficiência exergética.	Ofori-Boateng e Lee (2013)

Em relação à sustentabilidade do processo, deve-se ressaltar a importância de processos ecologicamente corretos que utilizem a hemicelulose e lignina (Scopel e Rezende, 2021; Katakajwaia e Mohan, 2022; Cai et al., 2023; Li et al., 2023). Pesquisadores têm explorado a lignina como fonte de energia e sugeriram seu uso na obtenção de produtos com elevado valor agregado (Ortiz et al., 2020; Cai et al., 2023). Da mesma forma, a hemicelulose tem sido utilizada para a produção de prebióticos e outros compostos com elevado valor agregado (Xu et al., 2019; Li et al., 2023).

Explorar o potencial da hemicelulose e da lignina é de grande importância para maximizar a utilização de recursos e alcançar a produção de bioprodutos com significativo valor agregado. Ao valorizar estes componentes é possível avançar para processos mais sustentáveis e economicamente viáveis.

Portanto, como uma contribuição à literatura existente, este estudo também visa empregar o método baseado em exergia para avaliar o desempenho termodinâmico da hidrólise enzimática de biomassa em um biorreator operando em batelada alimentada. Além disso, busca-se aplicar um parâmetro que auxilie na análise da sustentabilidade do sistema, considerando os compostos residuais da hidrólise como potencial energético para outros processos. Isto, por sua vez, visa reduzir o impacto ambiental resultante de perdas residuais, trabalhando com as irreversibilidades, inevitáveis, presentes no processo.

## **6 SISTEMA ESTUDADO**

O modelo proposto e os dados experimentais obtidos por Cavalcanti-Montañó et al. (2013) foram fundamentais para este estudo. A decisão de utilizar esse modelo foi motivada pela possibilidade de utilizar os resultados experimentais obtidos por esses pesquisadores, além de apresentar um diferencial em relação aos modelos existentes na literatura: a alimentação simultânea de enzima e substrato no sistema proposto. Essa abordagem tornou o modelo de Cavalcanti-Montañó et al. (2013) uma escolha promissora para a análise detalhada da etapa de hidrólise enzimática em batelada alimentada.

### **6.1 Sistema analisado na hidrólise enzimática**

A Figura 6.1 ilustra a representação esquemática do biorreator utilizado para o estudo. O processo foi conduzido em um biorreator de batelada alimentada, no qual o substrato e a enzima foram alimentados simultaneamente. De acordo com as informações detalhadas

por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), o processo foi iniciado com a adição de 0,39 g de enzima (equivalente a 42,5 FPU) em um biorreator de 200 mL com agitação mecânica. Em seguida, o bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por explosão a vapor e deslignificado com NaOH 4% foi adicionado. A enzima foi adicionada ao sistema em três pulsos até 30 horas do processo, conforme descrito por Cavalcanti-Montaño et al. (2013). A alimentação do substrato ocorreu a cada 1 hora e foi finalizada em, aproximadamente, 90 horas de hidrólise. Posteriormente, o sistema operou em batelada simples.

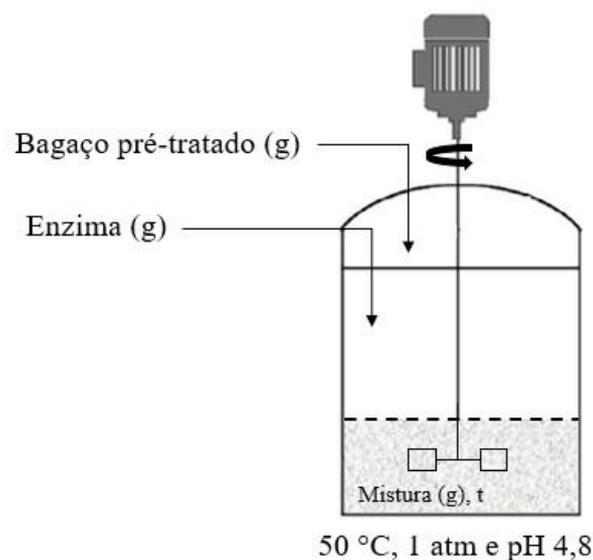


Figura 6.1 – Esquema do sistema a ser estudado.

A composição química do substrato utilizada por Cavalcanti-Montaño et al. (2013) e analisada neste trabalho está apresentada na Tabela (6.1).

Tabela 6.1 - Composição química do bagaço pré-tratado por explosão a vapor e deslignificado com NaOH 4% para a hidrólise enzimática

Composição química do bagaço	Bagaço pré-tratado
Celulose	70,12%
Hemicelulose	3,79%
Lignina	19,32%
Cinzas	4,25%

Fonte: Cavalcanti-Montaño et al. (2013).

A enzima utilizada nos ensaios experimentais de Cavalcanti-Montaña et al. (2013) foi o complexo comercial de celulases Accellerase® 1500 de *Trichoderma reesei*. Cavalcanti-Montaña et al. (2013) salientam que o complexo possui melhor estabilidade entre 50 a 65 °C, a uma faixa de pH de 4,0 a 5,0. Dessa forma, os pesquisadores trabalharam à temperatura de 50 °C, visto que a temperaturas mais altas o tempo de eficiência desse complexo fica comprometido, devido à inativação da enzima. Além disso, considerou-se que 1 g de complexo enzimático equivale a 108 FPU.

Ademais, para determinar a atividade global do complexo, Cavalcanti-Montaña et al. (2013) utilizaram o método de Açúcares Redutores Totais (ART), sendo determinado que a concentração da atividade enzimática utilizada no processo foi de 842,4 FPU.L<sup>-1</sup>. Portanto, a Tabela (6.2) apresenta as condições operacionais para o sistema a ser analisado.

Tabela 6.2 - Condições operacionais do sistema a ser estudado

Condições operacionais	Valores de referência
Umidade (%)	82
% celulose	0,7
Volume do reator em L (200 mL)	0,2
Temperatura (°C)	50
Volume reacional inicial no reator (L)	0,05
Concentração de substrato inicial (g.L <sup>-1</sup> )	44,44
Concentração de enzima inicial (FPU.L <sup>-1</sup> *)	842,4

\*A concentração inicial de enzima corresponde à concentração da atividade enzimática utilizada no processo (FPU: unidades de papel de filtro). Fonte: Cavalcanti-Montaña et al. (2013).

A alimentação de enzima realizada por Cavalcanti-Montaña et al. (2013), ocorreu em três pulsos ao longo do processo, sendo adicionadas antes das primeiras 30h. Foi adicionado às 3,3h de experimento uma quantidade de enzima de 35,6 FPU, em sequência 78,8 FPU às 9,7h, e no último pulso 239,1 FPU às 24h. Ressalta-se que, no tempo inicial, a simulação já começou com um valor inicial de 42,5 FPU, totalizando 396 FPU ao final do processo. Portanto, para este trabalho, a análise para a alimentação de enzima seguiu a mesma metodologia aplicada por Cavalcanti-Montaña et al. (2013) em seus experimentos. O sobrenadante foi coletado por Cavalcanti-Montaña et al. (2013) e analisado, a fim de determinar a concentração de glicose ao longo do processo, em

batelada alimentada. Detalhes adicionais sobre o sistema e dados experimentais podem ser encontrados em Cavalcanti-Montaño et al. (2013).

## 6.2 Modelo analisado na hidrólise enzimática

O modelo dinâmico a ser considerado neste estudo também foi desenvolvido por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), composto por balanços de massa e equações cinéticas. O modelo é representado pelos balanços para volume, concentração de substrato e concentração de produto, Equações (6.1), (6.2) e (6.3), respectivamente.

$$\frac{dV}{dt} = F_{alim} \quad (6.1)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F_{alim} * S_{alim}}{V} - r - \frac{F_{alim} * S}{V} \quad (6.2)$$

$$\frac{dP}{dt} = r - \frac{F_{alim} * P}{V} \quad (6.3)$$

Em que,

$F_{alim}$  representa a vazão de substrato alimentada ( $L \cdot min^{-1}$ );

$S_{alim}$ : concentração de substrato na alimentação em termos de glicose potencial ( $g \cdot L^{-1}$ );

$V$ : volume reacional em um dado instante de tempo (L);

$r$ : taxa de reação que descreve o comportamento cinético do sistema ( $g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ );

$S$ : concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial ( $g \cdot L^{-1}$ );

$P$ : representa a concentração de glicose no tempo ( $g \cdot L^{-1}$ ).

A velocidade de reação que descreve o comportamento cinético do sistema é representada pela Equação (6.4). Ressalta-se que, não foi considerado no modelo cinético (equação que determina a velocidade de reação), de maneira explícita, adsorção ineficaz de enzima sobre a lignina, efeitos de interferência (superlotação de enzimas na matriz do substrato), inibição por celobiose e inativação térmica das enzimas. No entanto, estes fenômenos foram considerados nas constantes cinéticas presentes na equação que determina a velocidade de hidrólise, e que será apresentada na sequência deste trabalho. As enzimas foram agrupadas em um único pseudo-catalisador.

$$r = \frac{K * e * S}{K_M \left[ 1 + \frac{P}{K_i} \right] + S} \quad (6.4)$$

Em que, K representa a velocidade de reação máxima ( $\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),  $e$  é a concentração de enzima dentro do reator (unidade:  $\text{g.L}^{-1}$ ),  $K_M$  é a constante de Michaelis-Menten ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $P$  representa a concentração de glicose no tempo ( $\text{g.L}^{-1}$ ) e  $K_i$  representa a constante de inibição da glicose ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

As dinâmicas de alimentação de substrato e enzima são representadas pelas Equações (6.5) a (6.7). As Equações (6.5) e (6.6) representam o perfil de alimentação de quantidades adicionais de enzima ( $e_{alim}$ ), para manter uma velocidade de reação elevada ( $r$  próximo a  $r_{inicial}$ ), enquanto a reação prossegue, mesmo com a presença do inibidor da enzima (produto P).

$$e_{alim} = e * V * 108 - e_{acumulada} \quad (6.5)$$

Sendo que a concentração de enzima é calculada por:

$$e = \frac{r_{inicial} * K_m * \left( 1 + \frac{P}{K_i} \right) + S_0}{K * S_0} \quad (6.6)$$

Em que,  $e$  denota a concentração de enzima dentro do reator (unidade:  $\text{g.L}^{-1}$ ),  $e_{alim}$  representa as quantidades adicionais de enzima ao reator (unidade: FPU – do inglês, *Filter paper Unit*),  $e_{acumulada}$  representa a enzima já introduzida no reator, ou seja, enzima já acumulada dentro do reator (unidade: FPU) e 108 FPU é a concentração do complexo enzimático utilizado no estudo, sendo que FPU representa a unidade de papel de filtro.

A vazão de alimentação do substrato é representada pela Equação (6.7), que relaciona velocidade de reação (taxa de consumo do substrato) ( $r$ ), multiplicado pelo volume do reator ( $V$ ). Essas duas variáveis são divididas pela diferença entre a concentração do substrato alimentada ( $S_{alim}$ ) e concentração de glicose potencial ( $S_0$ ). Essa vazão de substrato visa que  $\frac{dS}{dt} = 0$ , ou seja, o substrato é adicionado ao reator conforme é consumido.

$$F_{alim} = \frac{r * V}{S_{alim} - S_0} \quad (6.7)$$

Em suma, o modelo dinâmico proposto por Cavalcanti-Montaña et al. (2013) é representado pelas Equações (6.1) a (6.7), conforme apresentadas anteriormente. Portanto, a partir dessas equações será possível determinar a concentração de glicose na etapa de hidrólise enzimática, sendo que como diferencial ao já proposto pelos autores, avaliar a influência da evaporação no sistema. Posteriormente, será possível avaliar o desempenho termodinâmico do sistema e analisar a sustentabilidade.

## 7 METODOLOGIA

O trabalho dividiu-se em duas etapas, conforme Figura 7.1 que ilustra a metodologia para o desenvolvimento deste estudo. Inicialmente, foi determinada a concentração de glicose, levando em consideração a evaporação ocorrida no sistema analisado. Em um segundo momento, foi realizada a análise de exergia a fim de avaliar o desempenho termodinâmico e a sustentabilidade do sistema.

**1ª Etapa:** Cálculo do modelo dinâmico propostos por Cavalcanti-Montaña et al. (2013). Porém, como diferencial ao já realizado pelos pesquisadores, avaliar a influência da evaporação ocorrida no processo, a fim de melhorar a resposta para a concentração de glicose. Para tanto, aplicou-se a metodologia de otimização para a determinação dos parâmetros cinéticos do modelo e, posterior cálculo do modelo.



**2ª Etapa:** Análise de exergia para avaliar o desempenho termodinâmico e sustentabilidade na hidrólise em batelada alimentada.

Figura 7.1 - Esquema para o desenvolvimento do trabalho

### 7.1 Análise da concentração de glicose na hidrólise enzimática da celulose

Para o cálculo do modelo e a análise da evaporação na hidrólise enzimática da celulose no bagaço da cana-de-açúcar, foram considerados os dados experimentais obtidos por Cavalcanti-Montaña et al. (2013). As simulações foram realizadas para analisar a concentração de glicose e o volume do reator, levando em conta os resultados obtidos no estudo mencionado. Os detalhes experimentais podem ser encontrados em Cavalcanti-Montaña et al. (2013).

A fim de determinar a concentração de glicose, foram desenvolvidos dois algoritmos. A primeira rotina computacional teve o objetivo de estimar os parâmetros cinéticos do

modelo dinâmico analisado nesse estudo, sendo eles: velocidade de reação máxima ( $K$ ), constante de Michaelis-Menten ( $K_M$ ) e constante de inibição pelo produto ( $K_i$ ). Já a segunda rotina teve o propósito de determinar a concentração de glicose, utilizando os parâmetros cinéticos otimizados no primeiro algoritmo e considerando a evaporação ocorrida no processo de hidrólise enzimática.

Assim, para a primeira rotina computacional, considerou-se que o volume para a determinação dos parâmetros cinéticos é constante e igual a 0,05 L. As variáveis desta primeira rotina foram a concentração de substrato e concentração de glicose. Além disso, considerou-se que a alimentação de enzima ocorreu uma única vez, a concentração de 842,4 FPU.L<sup>-1</sup>.

Sendo assim, no algoritmo, definiu-se a função objetivo. Essa função objetivo teve como propósito minimizar o somatório dos erros ao quadrado em relação aos dados simulados e experimentais para a concentração de glicose, manipulando os parâmetros cinéticos. Em outras palavras, neste estudo aplicou-se um modelo de regressão não-linear de mínimos quadrados para estimar os parâmetros. A Equação (7.1) representa este modelo, em que foi usado algoritmo de otimização para estimar os parâmetros que minimizam o somatório dos resíduos ao quadrado de um determinado modelo, a partir de uma estimativa inicial (Leite et al., 2021).

$$SSe = \sum_{i=1}^{no} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (7.1)$$

Em que,  $SSe$  é o somatório dos erros ao quadrado,  $i$  é o índice de cada estimativa,  $no$  é a quantidade de pontos experimentais,  $y$  é a observação experimental obtida no índice  $i$ ,  $\hat{y}_i$  é o valor calculado de  $y$  pelo modelo para a observação no índice  $i$ , usando parâmetros estimados.

A Figura 7.2 apresenta um esquema representativo da primeira rotina computacional desenvolvida para a otimização dos parâmetros cinéticos.

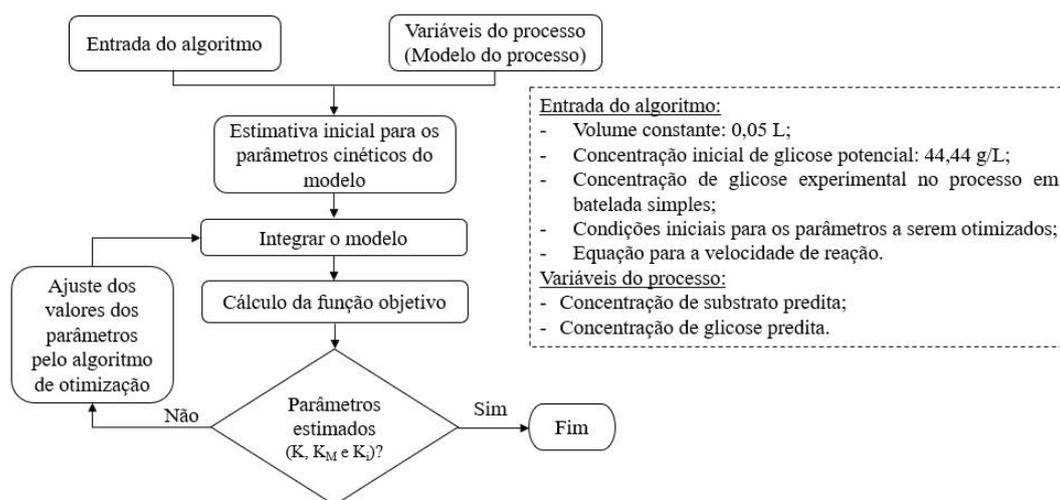


Figura 7.2 - Esquema da metodologia utilizada para determinar os parâmetros cinéticos otimizados.

Com os parâmetros cinéticos otimizados, a segunda rotina computacional foi desenvolvida. Essa segunda rotina teve como variáveis o volume, a concentração de substrato e concentração de glicose, Equações (6.1) a (6.3), respectivamente.

No entanto, não foram fornecidos por Cavalcanti-Montañó et al. (2013) dados experimentais para a concentração de substrato seco e vazão volumétrica de alimentação. Esses dados são importantes para o cálculo do modelo dinâmico, de acordo com as variáveis já relatadas no parágrafo anterior. Portanto, foi necessária a determinação da concentração de substrato seco e vazão volumétrica de alimentação experimental. Dessa forma, os dados experimentais para bagaço alimentado e volume reacional, foram utilizados para o cálculo.

Além disso, na segunda rotina computacional, foi necessário definir a concentração de substrato na alimentação, ou também conhecida como concentração de glicose potencial na alimentação ( $S_{alim}$ ). A equação que determina a concentração predita de substrato na alimentação foi baseada em Rocha et al. (2018).

Conforme salientado, a primeira etapa deste trabalho apresenta como diferencial ao modelo dinâmico já calculado por Cavalcanti-Montañó et al. (2013), a determinação da taxa de evaporação para o processo de hidrólise enzimática, como também a análise da influência dessa taxa no cálculo da concentração de glicose. Com isso, a taxa de evaporação foi determinada, no instante em que finalizou-se a alimentação de substrato, conforme dados experimentais obtidos por Cavalcanti-Montañó et al. (2013). Logo, para

o cálculo assumiu-se que a evaporação é linear, ou seja, constante entre os intervalos de tempo.

Também foram implementados no algoritmo outras informações relevantes para o cálculo do modelo, obtidos experimentalmente por Cavalcanti-Montañó et al. (2013). As informações foram: os pulsos de enzima, volume inicial no reator de 0,05 L, concentração inicial de glicose potencial de 44 g.L<sup>-1</sup>, Tabela (6.2), percentual de celulose presente no bagaço de 0,7, Tabela (6.1), e os parâmetros cinéticos otimizados obtidos na primeira rotina computacional realizada neste trabalho. Assim, a integração foi realizada para o cálculo do modelo dinâmico e a concentração de glicose predita foi determinada. A Figura 7.3 apresenta um esquema para a segunda rotina computacional desenvolvida para o cálculo da concentração de glicose, avaliando a influência da evaporação na resposta e utilizando os parâmetros cinéticos determinados no primeiro algoritmo desenvolvido neste trabalho.

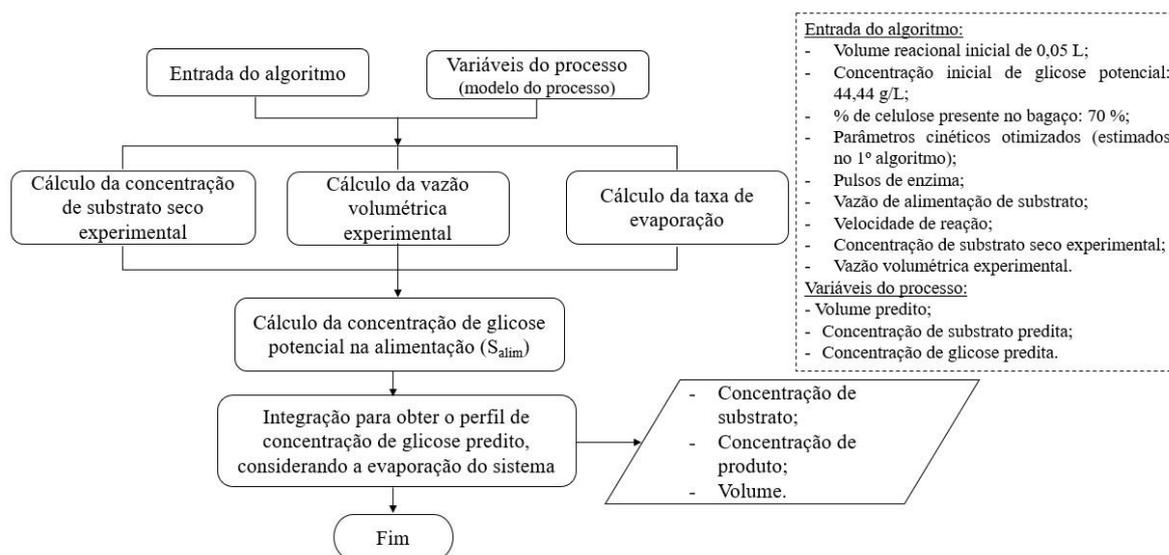


Figura 7.3 - Esquema da metodologia utilizada para determinar a concentração de glicose, avaliando a influência da evaporação.

## 7.2 Análise do desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática da celulose

A análise do desempenho termodinâmico do processo foi realizada com base nos resultados obtidos na primeira etapa desse trabalho (Tópico 7.1). A partir das informações obtidas no Tópico 7.1 sobre a concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial ( $S$ ), concentração de glicose ( $P$ ) e volume ( $V$ ), pode-se determinar a massa dos constituintes presentes no bagaço, na alimentação e no volume de controle. As proporções

consideradas para cada composto presente no bagaço são as mesmas apresentadas por Cavalcanti-Montaño et al (2013) (Tabela 6.1), sendo: 70,12% de celulose, 3,79% de hemicelulose, 19,32% de lignina e 4,25% de cinzas.

A massa dos constituintes presentes no bagaço na alimentação foi calculada com base na relação apresentada por Pratto (2019), conforme a Equação (7.2). A partir do resultado simulado, no Tópico 7.1, para a concentração de substrato na alimentação em termos de glicose potencial ( $S_{alim}$ ) pode-se obter a concentração de bagaço na alimentação ( $C_B$ ).

$$S_{alim} = C_B * \%_{celulose} * 1,11 \quad (7.2)$$

Em que,  $C_B$  representa a concentração de bagaço seco na alimentação ( $g.L^{-1}$ ), % de celulose presente no bagaço (70,12%) e 1,11 denota o fator estequiométrico de conversão da celulose em glicose.

A massa de celulose no volume de controle foi determinada a partir da concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial ( $S$ ) dividido pelo fator estequiométrico de conversão da celulose em glicose (1,11). Os demais constituintes do bagaço são inertes e se acumulam ao longo do processo. Informações detalhadas sobre a concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial ( $S$ ) e a concentração de substrato na alimentação em termos de glicose potencial ( $S_{alim}$ ) estão disponíveis no Apêni Tabela A1, conforme obtido na simulação realizada no Tópico 7.1.

Ainda para os cálculos, foi importante utilizar os resultados para os perfis de volume reacional ( $V$ ) e a concentração de glicose ( $P$ ), também obtidos no Tópico 7.1 e que serão apresentados no Tópico 8.1, Resultados e Discussões desse estudo.

É importante destacar que a alimentação de enzima considerada para a análise exérgica também seguiu as condições experimentais apresentadas por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), como foi realizado no Tópico 7.1 para a simulação e determinação da concentração de glicose maximizada.

A análise foi conduzida considerando um biorreator operando em batelada alimentada com acúmulo dos compostos no volume de controle ao longo do processo, conforme esquema apresentado anteriormente na Figura 6.1. A Tabela 7.1 apresenta a lista dos componentes considerados para a análise de exérgia e seus respectivos valores de exérgia química específica em  $MJ.kg^{-1}$ .

Tabela 7.1- Relação dos componentes considerados para a análise de exergia e seus respectivos valores para exergia química específica (MJ.kg<sup>-1</sup>)

Compostos	Fórmula química	Exergia química específica ( $\epsilon_i$ ) (MJ.kg <sup>-1</sup> )
Água	H <sub>2</sub> O	0,05 <sup>c</sup>
Cinzas	K <sub>2</sub> O	0,03 <sup>c</sup>
	SiO <sub>2</sub>	4,37 <sup>c</sup>
Celulose	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	17,30 <sup>a</sup>
Enzima	CH <sub>1,59</sub> O <sub>0,42</sub> N <sub>0,24</sub> S <sub>0,01</sub> <sup>b</sup>	22,79 <sup>a</sup>
Glicose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	16,26 <sup>b</sup>
Hemicelulose	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	17,64 <sup>a</sup>
Lignina	C <sub>7,3</sub> H <sub>13,9</sub> O <sub>1,3</sub>	36,52 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Calculado usando a Equação (7.3).

<sup>b</sup>Valor obtido por Aghbashlo et al. (2018b).

<sup>c</sup>Valor obtido por Ortiz et al. (2019).

Algumas suposições foram pré-definidas para a análise de exergia:

- i) Exergia cinética e potencial foram desconsideradas (Ofori-Boateng e Lee, 2013);
- ii) O biorreator opera adiabaticamente;
- iii) A temperatura e pressão do meio ambiente de referência (estado morto) foi considerado 25 °C e 1 atm, respectivamente;
- iv) Exergia física foi negligenciada devido a diferença de temperatura insignificante entre o meio ambiente de referência e o sistema analisado.

O balanço exergetico para o processo de hidrólise enzimática analisado é representado pela Equação (7.3).

$$Ex_{des} = Ex_{disp} - Ex_{vc} \quad (7.3)$$

Em que,  $Ex_{des}$  representa a exergia destruída no instante  $t$  analisado,  $Ex_{disp}$  corresponde à exergia química disponibilizada no início do processo até o instante  $t$  analisado,  $Ex_{vc}$  denota a exergia química no volume de controle analisado no tempo  $t$ .

A exergia química disponibilizada ( $Ex_{disp}$ ) foi representada pelos constituintes do bagaço e a enzima adicionada no biorreator. Assim, o conteúdo de exergia foi calculado

considerando a massa adicionada de  $t = 0$  a  $t$  analisado. A exergia química do volume de controle ( $Ex_{vc}$ ) é composta pelo bagaço remanescente e o produto da hidrólise enzimática, sendo determinada com base na concentração do sistema no instante  $t$ .

A exergia química do sistema foi calculada considerando o efeito de mistura (Aghbashlo et al., 2017). Portanto, os conteúdos exergéticos de  $Ex_{disp}$  e  $Ex_{vc}$  foram determinados usando a Equação (7.4).

$$Ex = n_{mix} \sum_i y_i ex_{ch,i}^o + \bar{R}T_0 \sum_i y_i \ln y_i \quad (7.4)$$

Em que,  $n_{mix}$  é a quantidade total de moles de todos os constituintes em uma mistura,  $y_i$  e  $ex_{ch,i}^o$  denotam a fração molar e a exergia química padrão ( $J.mol^{-1}$ ) da substância pura  $i$ , respectivamente.  $\bar{R}$  é a constante dos gases ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) e  $T_0$  é a temperatura do estado morto.

A exergia química das substâncias celulose, enzima, hemicelulose e lignina foram estimadas pelo modelo desenvolvido por Silva *et al.* (2021), de acordo com Equação (7.5).

$$\varepsilon_i = 361,3537[C] + 1100,6547[H] - 113,6193[O] + 18,3479[N] + 220,4570[S] \quad (7.5)$$

Sendo, [C], [H], [O], [N], [S] referem-se à porcentagem de massa de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre no composto orgânico.

### 7.2.1 Parâmetros de desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática

O desenvolvimento sustentável vai além do simples uso de recursos energéticos sustentáveis. Ele envolve também a eficiente utilização desses recursos disponíveis. Nesse cenário, a análise exérgica desempenha um papel importante, pois aborda esse aspecto de sustentabilidade ao avaliar as perdas de qualidade da energia, ou seja, a exergia destruída. Essas perdas representam um potencial não aproveitado. A convivência e aceitação dessas irreversibilidades são inerentes a um processo real, sendo inevitáveis. No entanto, minimizar essas perdas, que representam irreversibilidades e o potencial exérgico desperdiçado pelos subprodutos, pode reduzir o impacto ambiental. Isso ocorre

devido ao uso mais eficaz de matérias-primas e energia, bem como pela diminuição na geração de resíduos e subprodutos indesejados no processo.

Portanto, nesse estudo foi utilizado os princípios termodinâmicos para avaliar o desempenho do processo, como também a sustentabilidade na hidrólise enzimática considerando os resíduos remanescentes nessa etapa relevante para a produção de biocombustível. Para tanto, quantificou-se a exergia destruída ( $Ex_{des}$ ) no processo de hidrólise enzimática em batelada alimentada com o objetivo de avaliar as irreversibilidades internas no sistema. Os valores de  $Ex_{des}$  em cada instante de tempo foram calculados a partir do balanço de exergia (Equação (7.3)). A magnitude das irreversibilidades é influenciada por diversas condições de processo, como temperatura, pressão e transferência de massa (Dincer e Rosen, 2005).

É relevante avaliar a performance do sistema considerando as irreversibilidades internas. Assim, a eficiência exérgica global ( $\eta_{global}$ ) foi calculada para determinar o uso do potencial disponibilizado, conforme Equação (7.6).

$$\eta_{global}(\%) = \frac{Ex_{vc}}{Ex_{disp}} \quad (7.6)$$

A fim de avaliar a eficiência na conversão de recursos em glicose, adotou-se o parâmetro utilizado na literatura conhecido como eficiência exérgica racional (Aghbashlo et al., 2016). A Equação (7.7) estabelece a relação entre a exergia química da glicose e os recursos disponibilizados para a obtenção do produto (glicose).

$$\eta_{racional}(\%) = \frac{Ex_{glicose}}{Ex_{disp}} \quad (7.7)$$

Em que,  $Ex_{glicose}$  denota a exergia química da glicose até o instante  $t$  avaliado, em kJ.

Para analisar a utilização eficiente dos recursos disponíveis no processo de hidrólise enzimática e enfatizar a sustentabilidade termodinâmica, também utilizou-se o índice de sustentabilidade termodinâmica (IST), um parâmetro discutido na literatura (Ofori-Boateng e Lee, 2014). O IST foi calculado como a razão entre a exergia química

disponibilizada no início do processo até o instante  $t$  analisado ( $Ex_{disp}$ ) e a exergia destruída ( $Ex_{des}$ ), conforme demonstrado na Eq. (7.8).

$$IST = \frac{Ex_{disp}}{Ex_{des}} \quad (7.8)$$

Na literatura científica, é comum utilizar a relação entre a exergia total disponibilizada e a exergia destruída para avaliar a sustentabilidade de diversos processos de conversão (Hassan et al., 2022; Abdalla et al., 2023; Abhinav et al., 2023; Erol et al., 2023). No entanto, como mencionado anteriormente, a sustentabilidade termodinâmica está intrinsecamente relacionada com as irreversibilidades internas e as perdas residuais. Em processos que envolvem reações químicas, como na hidrólise enzimática, essas perdas residuais são constituídas, principalmente, pela hemicelulose e lignina. Esses componentes residuais possuem um potencial energético que pode ser aproveitado em outros processos, contribuindo para uma melhora no desempenho do sistema e atenuando o impacto ambiental decorrente dessas perdas.

Nesse contexto, este estudo também avaliou o desempenho do processo considerando todo o potencial exergético perdido durante o processo, utilizando o índice de sustentabilidade do processo (ISP) (Equação (7.9)).

$$ISP = \frac{Ex_{disp}}{Ex_{des} + Ex_{hemicelulose} + Ex_{lignina}} \quad (7.9)$$

Em que,  $Ex_{hemicelulose}$  e  $Ex_{lignina}$  representam a exergia química da hemicelulose e lignina até o instante  $t$  avaliado em kJ, respectivamente.

Sendo assim, a Figura 7.4 resume a metodologia utilizada nesta segunda etapa.

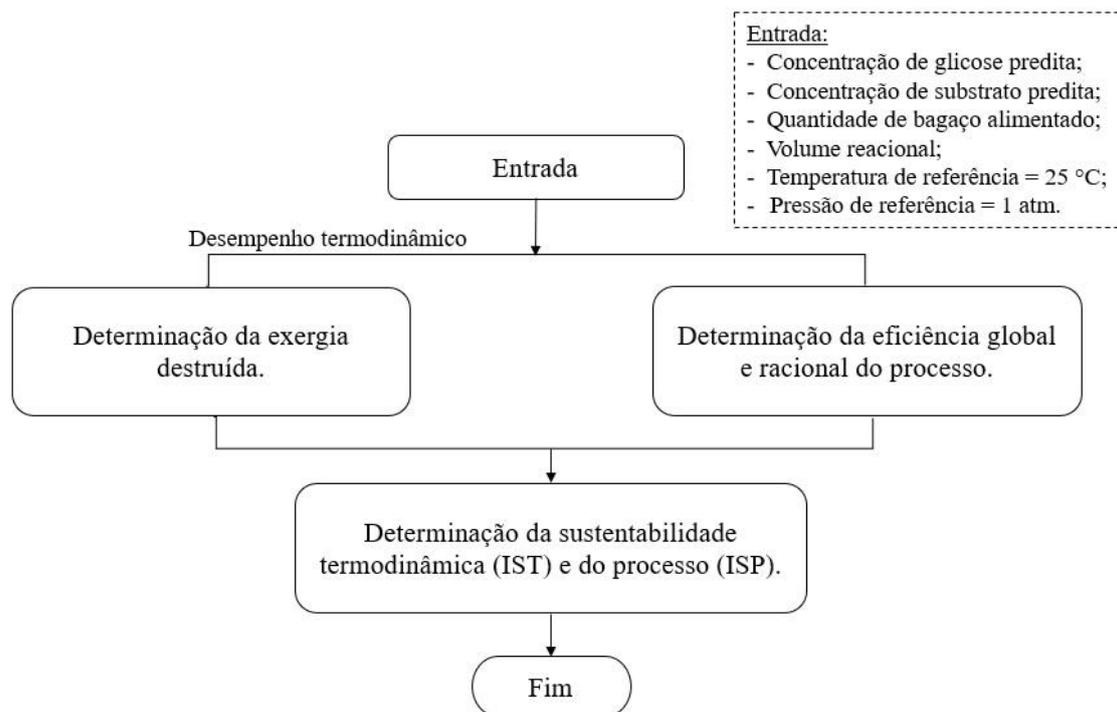


Figura 7.4 – Esquema análise do desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática e sustentabilidade do processo.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 8.1 Análise da concentração de glicose na hidrólise enzimática da celulose

Na otimização dos parâmetros cinéticos, um método de busca direta foi aplicado. Segundo Edgar e Himmelblau (2001), este método foi desenvolvido por Nelder e Mead em 1965, sendo uma versão mais eficiente e mais complexa do *Simplex Search Method*. Para tanto, na primeira rotina computacional desse trabalho, a rotina de otimização do Matlab *fminsearch* foi utilizada para estimar os parâmetros cinéticos.

Uma tolerância é prescrita para que a rotina seja interrompida e determinado o ponto ótimo, ou seja, determinado os valores do mínimo da função (Edgar e Himmelblau, 2001). Esta tolerância foi de  $10^{-7}$ .

A fim de avaliar os resultados encontrados na simulação desse trabalho, a curva de concentração de glicose em função do tempo obtida por Cavalcanti-Montañó et al. (2013) foi reproduzida para o processo em batelada simples. Os parâmetros cinéticos encontrados por Cavalcanti-Montañó et al. (2013) pelo ajuste manual foram:  $K = 0,112 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ,  $K_M = 15,0 \text{ g.L}^{-1}$  e  $K_i = 4,5 \text{ g.L}^{-1}$ . A soma dos erros ao quadrado dividido pelo número de experimentos foi determinada nesta simulação, a fim de quantificar o desvio

entre as curvas experimental e simulada, obtendo 5,60. A Figura 8.1 apresenta uma comparação entre os dados experimentais e simulados obtidos por Cavalcanti-Montaña et al. (2013).

A Tabela (8.1) apresenta as variáveis consideradas para a otimização obtidas por Cavalcanti-Montaña et al. (2013) e os parâmetros estimados resolvido pelo problema de otimização para minimizar *SSE* nesse presente estudo. Além disso, a Figura 8.1 apresenta o resultado obtido nessa simulação.

Tabela 8.1 – Variáveis consideradas para a otimização e resultados obtidos após a otimização dos parâmetros cinéticos

Parâmetros cinéticos	Variáveis consideradas para a otimização, obtidas por Cavalcanti-Montaña et al. (2013)	Parâmetros otimizados nesse trabalho
K	0,112 g.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	0,214 g.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
K <sub>M</sub>	15,0 g.L <sup>-1</sup>	40,8 g.L <sup>-1</sup>
K <sub>i</sub>	4,5 g.L <sup>-1</sup>	3,1 g.L <sup>-1</sup>

Após a otimização, a soma dos erros ao quadrado foi de 2,12. Percebe-se pela Figura 8.1 que para tempos inferiores a 3,5h, pode-se obter uma solução mais adequada aos dados experimentais utilizando os parâmetros encontrados nesse trabalho. Entretanto, no intervalo entre 10h e 30h, uma solução utilizando os parâmetros de Cavalcanti-Montaña et al. (2013) foi mais apropriada. Já no intervalo entre 100h e 120h, a solução encontrada através dos parâmetros estimados nesse estudo e por Cavalcanti-Montaña et al. (2013) foram similares. O erro relativo médio na simulação desse trabalho foi menor quando comparado ao valor encontrado por Cavalcanti-Montaña et al. (2013), 6,89% e 16,88%, respectivamente.

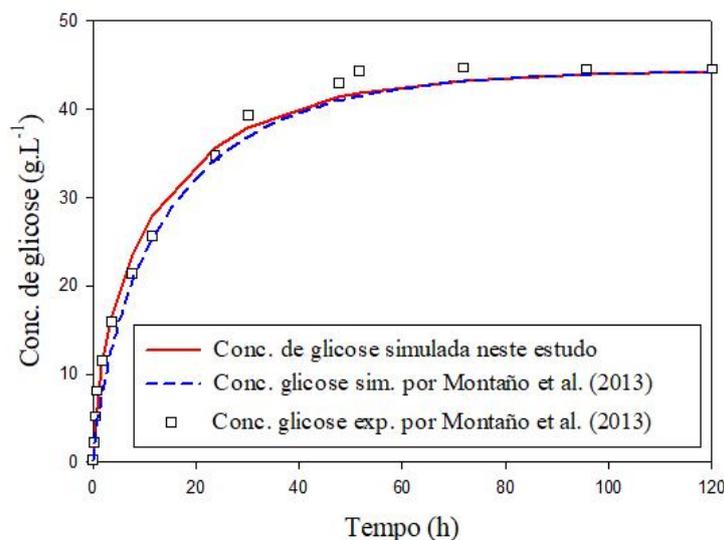


Figura 8.1 – Dados experimentais por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), resultados simulados por Cavalcanti-Montaño et al. (2013) e resultados simulados nesse estudo

De acordo com pesquisas relacionadas ao assunto, os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos, após otimização, mostraram-se semelhantes com aqueles já propostos em literatura (Carvalho et al., 2013; Bezerra et al., 2016; Godoy et al., 2019; Yun e Han, 2020; Zhang et al., 2021c). Por exemplo, Haldar et al. (2018) e Saha et al. (2019) estudaram o processo de hidrólise, também utilizando como material lignocelulósico o bagaço da cana-de-açúcar, e obtiveram como parâmetros cinéticos a velocidade de reação máxima entre  $0,00433 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  a  $0,4046 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  e constante de Michaelis-Menten entre  $11,53 \text{ g.L}^{-1}$  a  $45,66 \text{ g.L}^{-1}$ .

A função *ode23* do Matlab foi implementada como um integrador para resolver o modelo dinâmico e, assim, os valores preditos para a concentração de glicose, concentração de substrato e volume foram obtidos, sendo avaliada a influência da evaporação na resposta para a concentração de glicose.

A Figura 8.2 apresenta um comparativo dos dados para volume experimental e simulado obtidos por Cavalcanti-Montaño et al. (2013) e o resultado obtido nesse trabalho. Percebe-se que considerando a evaporação ocorrida no processo de hidrólise enzimática, o comportamento do perfil para o volume predito nesse trabalho é semelhante ao volume experimental obtido por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), Figura 8.2.

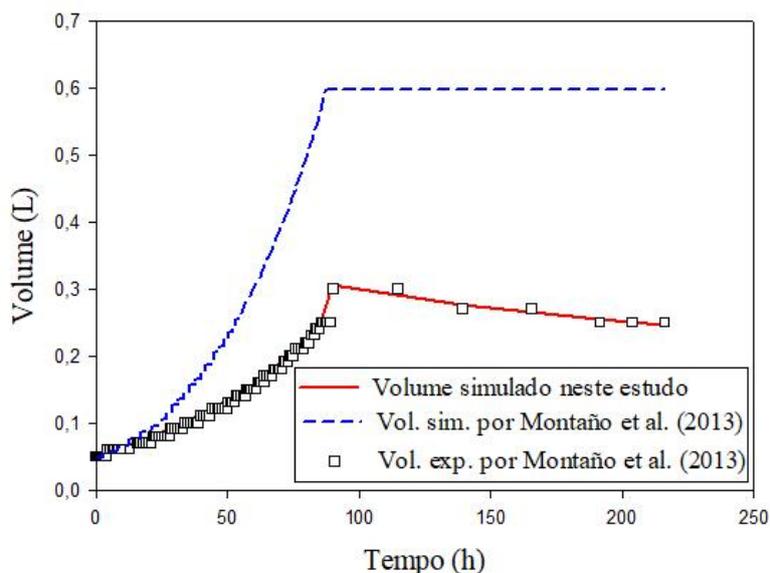


Figura 8.2 - Dados experimentais por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), resultados simulados por Cavalcanti-Montaño et al. (2013) e resultados simulados neste estudo

Além disso, considerando a evaporação ocorrida no sistema em análise, o perfil para a concentração de glicose predita foi obtido, conforme Figura 8.3. Na Figura 8.3, observa-se uma descontinuidade na primeira derivada da curva de glicose. Este fato pode ser justificado pelo término do processo em batelada alimentada, com a diluição de bagaço na alimentação e início da operação em batelada simples. Assim, a intensificação na concentração de glicose pode ter ocorrido pelo fenômeno da evaporação.

Também, o somatório dos erros foi determinado para a simulação realizada por Cavalcanti-Montaño et al. (2013) e nesse trabalho. Nesse estudo, a soma dos erros ao quadrado foi 120,95 com erro relativo médio de 8,04%. Em contrapartida, para a simulação realizada por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), o somatório dos erros ao quadrado e o erro relativo médio foi 163,43 e 22,20%, respectivamente.

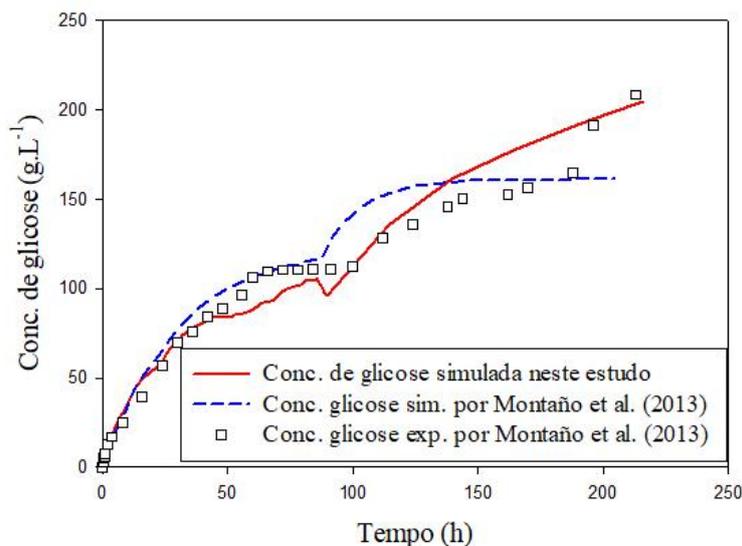


Figura 8.3 - Dados experimentais por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), resultados simulados por Cavalcanti-Montaño et al. (2013) e resultados simulados neste estudo

Ainda na Figura 8.3, percebe-se que ao analisar o fenômeno da evaporação e levando em consideração os parâmetros cinéticos otimizados para a determinação da concentração de produto simulado, é possível obter concentrações de glicose em, aproximadamente, 204,23 g.L<sup>-1</sup>. Este valor encontrado está próximo ao determinado experimentalmente por Cavalcanti-Montaño et al. (2013). No entanto, caso esse fenômeno não seja considerado, nota-se pelo resultado simulado por Cavalcanti-Montaño et al. (2013), concentrações de glicose em até 162 g.L<sup>-1</sup>.

Além disso, a concentração de glicose alcançada no sistema que atingiu 204,23 g.L<sup>-1</sup>, corresponde a um rendimento de 96% e produtividade global de 0,95 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Esses resultados foram obtidos com a adição de uma massa total de bagaço de 67,48 g ao biorreator, dos quais 70% (47,24 g) era composto por celulose.

## 8.2 Desempenho termodinâmico na hidrólise enzimática em batelada alimentada

A análise exérgica foi empregada para avaliar o desempenho do sistema durante a conversão do bagaço em glicose, em uma configuração de batelada alimentada. A Figura 8.4 ilustra a evolução dos compostos disponibilizados ao processo ao longo das 216 horas de operação. A Figura 8.4a apresenta a variação de massa na alimentação, enquanto a Figura 8.4b mostra a variação do conteúdo exérgico ao longo do tempo ( $Ex_{disp}$ ).

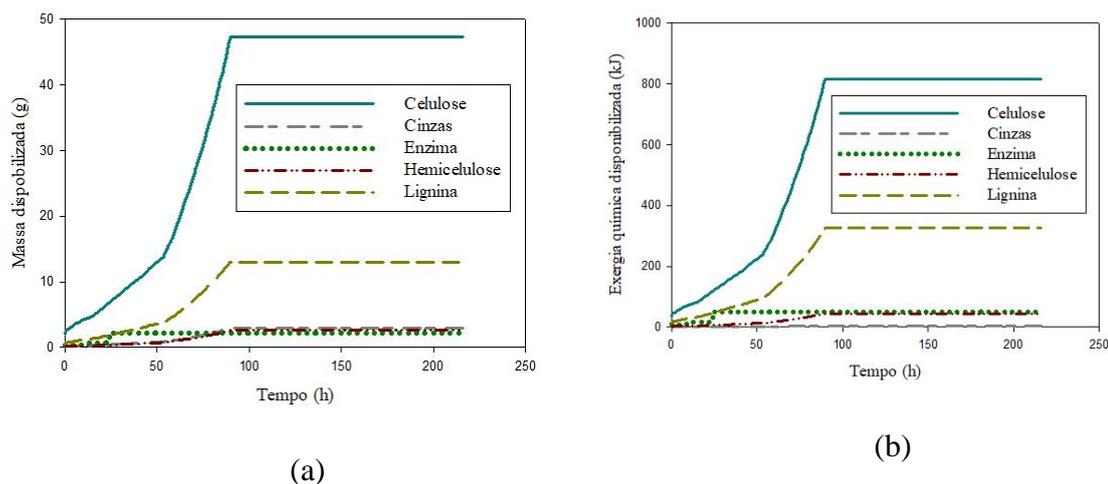


Figura 8.4 - Perfil dos compostos disponibilizados para o sistema ao longo do tempo: a) variação da quantidade de massa disponibilizada ao processo; b) comportamento do conteúdo exergético

Observa-se na Figura 8.4 que o bagaço foi alimentado no biorreator até aproximadamente 90 horas. A enzima foi inicialmente adicionada, seguida por três pulsos adicionais, conforme proposto por Cavalcanti-Montaño et al. (2013).

A Figura 8.5 apresenta os perfis dos componentes analisados na análise exergética. A Figura 8.5a mostra a variação de massa no biorreator, enquanto a Figura 8.5b exibe a variação do conteúdo exergético no volume de controle ( $Ex_{vc}$ ).

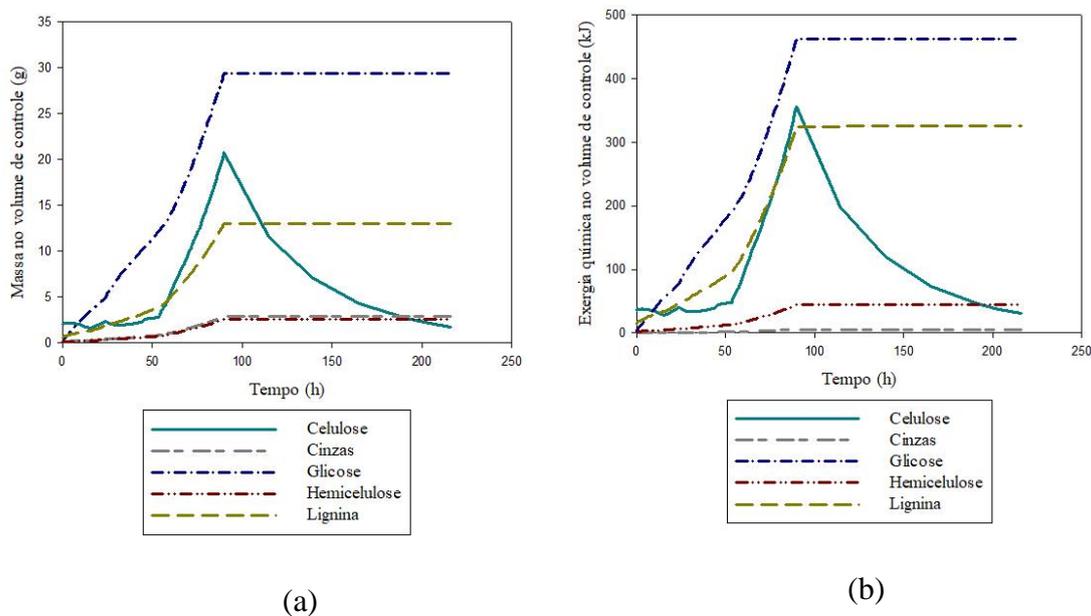


Figura 8.5 - Perfil dos compostos presentes no volume de controle ao longo do tempo: a) variação da quantidade de massa presente no interior do biorreator; b) comportamento do conteúdo exergético

Até 90h de processo, pode-se observar um comportamento dinâmico em relação à exergia química dos componentes presentes no volume de controle, com exceção da celulose (Figura 8.5). Essa tendência ocorreu porque o biorreator operou em batelada alimentada até 90h e, posteriormente, foi alterado para batelada simples, conforme evidenciado na Figura 8.4.

Ao longo das 216 horas, a exergia química disponibilizada total (bagaço e enzima) para o processo de hidrólise foi de 1.239,93 kJ. Durante a hidrólise enzimática, 81,59 kJ de potencial exergético da celulose, Figura 8.4b, foram utilizados para a conversão em glicose. Além disso, foram preservados 44,45 kJ de hemicelulose, 325,27 kJ de lignina e 5,65 kJ de cinzas, conforme observado na Figura 8.5b. A lignina apresentou uma exergia química específica elevada em comparação com os demais componentes, de acordo com a Tabela 7.1, o que pode explicar seu valor significativo.

A hidrólise enzimática, como apontado por Hammond e Mansell (2018), é uma etapa complexa e sensível no processo de produção de bioetanol. Esses autores destacam que elementos como os componentes adicionados durante essa etapa e as condições operacionais adotadas podem contribuir para a destruição de exergia no processo. Tanto as irreversibilidades internas quanto as perdas residuais têm o potencial de impactar a eficiência exergética do sistema, influenciando a conversão do potencial exergético em produtos de interesse.

Neste estudo, foram empregados indicadores exergéticos conceituais para avaliar o desempenho e sustentabilidade termodinâmica na hidrólise em batelada alimentada. A Figura 8.6a ilustra o perfil da destruição de exergia, enquanto a Figura 8.6b mostra a variação da eficiência exergética global ( $\eta_{global}$ ) durante o processo de hidrólise enzimática. Esses valores foram calculados utilizando as Equações (7.3) e (7.6), respectivamente.

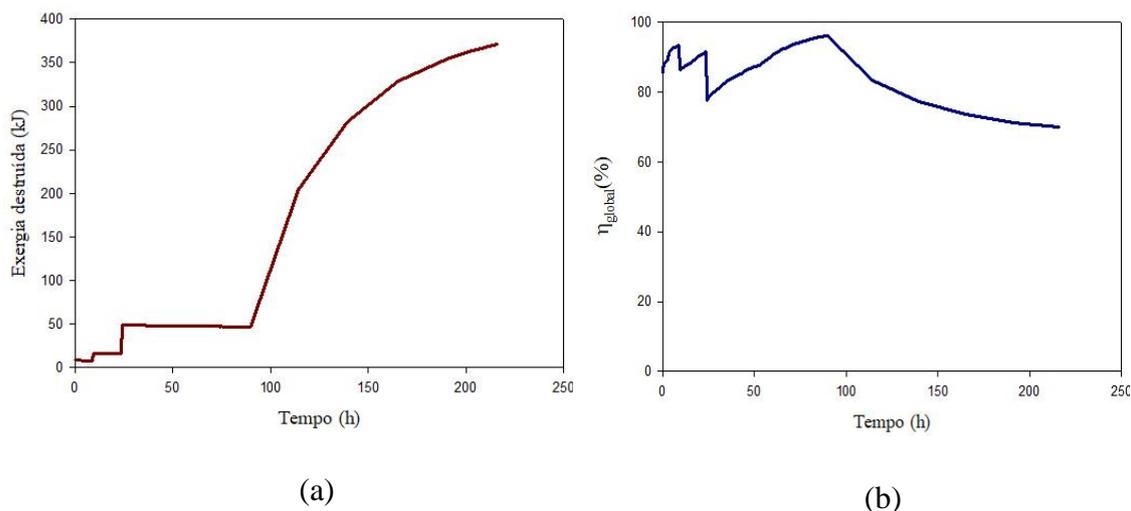


Figura 8.6 - Desempenho exerético global: a) Exergia destruída e b) Eficiência exerética global ( $\eta_{global}$ )

A presença inevitável de irreversibilidades em um processo resulta na destruição de exergia, evidenciada na Figura 8.6a. Essa perda exerética pode impactar o desempenho da conversão de bagaço em glicose, como indicado na Figura 8.6b. Em torno das 24 horas de processo, observa-se um pico na destruição de exergia, correspondente ao momento da última alimentação de enzima, conforme ilustrado na Figura 8.4. Instante que o sistema atingiu o valor mínimo para  $\eta_{global}$  de 77,72%, até 90h de processo.

Ao atingir 90 horas de hidrólise, o sistema alcançou sua eficiência exerética global máxima de 87,59% (Figura 8.6b) com a última alimentação de bagaço para a operação em batelada alimentada. A destruição de exergia atingiu um pico em 216h de processo, totalizando 371,50 kJ. Isso resulta na redução da eficiência exerética global para 70,04% ao final da simulação, momento em que o biorreator transitou para o modo batelada simples, sem a alimentação de bagaço.

A eficiência de conversão do potencial exerético disponível em glicose foi avaliada. Para tanto, foi determinada a eficiência exerética racional ( $\eta_{rac}$ ) (Figura 8.7). Este parâmetro foi calculado a partir da Equação (7.7).

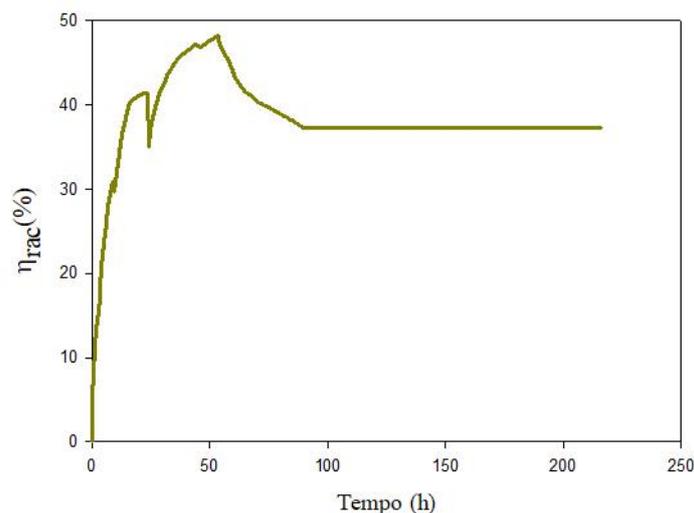


Figura 8.7 - Eficiência exergética racional ( $\eta_{rac}$ )

A eficiência exergética racional (Figura 8.7) está diretamente ligada à exergia química da glicose (Figura 8.5b), de acordo com a Equação (7.5). Até 90 horas de simulação, observa-se algumas flutuações no perfil para  $\eta_{rac}$ , que podem estar relacionadas à dinâmica de alimentação e cinética de reação na hidrólise enzimática. Após esse intervalo de tempo, o sistema transitou para operação em batelada alimentada e o comportamento da curva para  $\eta_{rac}$  (Figura 8.7) foi semelhante ao da Figura 8.5b, atingindo eficiência exergética racional de 37,33%.

Inicialmente ( $t = 0h$ ), a eficiência exergética global foi de 85,60% (Figura 8.6b). No entanto, nesse momento, não houve formação de glicose, como indicado na Figura 8.5a e 8.5b. Por outro lado, a eficiência exergética racional foi nula (Figura 8.7). Isso evidencia que o parâmetro  $\eta_{global}$  pode não ser eficaz para a determinação da eficiência exergética para processos que envolvam reações, pois considera componentes remanescentes com elevado conteúdo exergético, como na hidrólise enzimática do bagaço. Em contrapartida, a  $\eta_{rac}$  emerge como uma métrica mais realista para avaliar o desempenho de um sistema de conversão química, como indicado por Aghbashlo et al. (2016) e (2018a) e Loh et al. (2023) em seus estudos. A eficiência exergética racional considera aspectos de rendimento do processo e os recursos disponibilizados ao biorreator (Aghbashlo et al., 2018a).

A Figura 8.8 apresenta o índice de sustentabilidade termodinâmica do processo (IST) determinado pela Equação (7.8) para avaliar a sustentabilidade termodinâmica. O perfil

do IST exibiu oscilações até 110 horas de simulação, podendo ser influenciadas pela dinâmica de alimentação do bagaço e pela cinética na hidrólise enzimática.

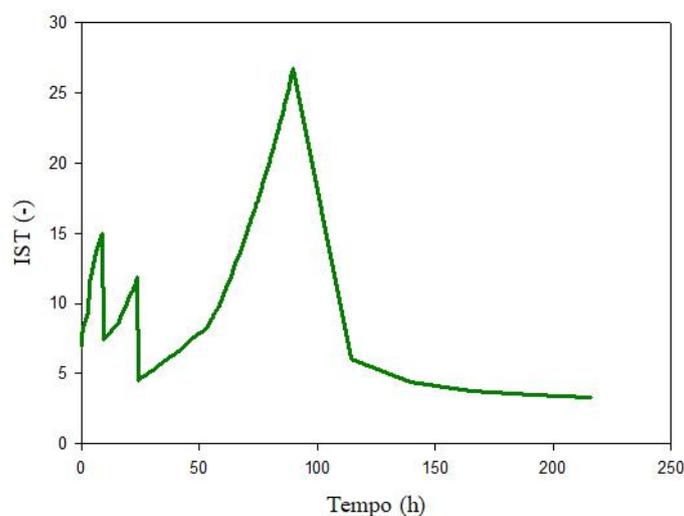


Figura 8.8 - Índice de sustentabilidade termodinâmica (IST) para biorreator operando em batelada alimentada

As Figuras 8.6b e 8.8 destacam uma notável semelhança no comportamento entre  $\eta_{global}$  e IST. Isso sugere que o IST mantém uma relação positiva com a eficiência exergética global do processo, conforme ilustrado na Figura 8.6b, e uma relação inversa com a exergia destruída, como estabelecido na Equação (7.8). Em 90 horas de operação, tanto  $\eta_{global}$  quanto IST atingiram seus valores máximos. Entretanto, após esse período, a exergia destruída aumentou consideravelmente, levando à redução de  $\eta_{global}$  para 70,04% e IST para 3,34, respectivamente. É importante ressaltar que o índice de sustentabilidade, IST, permaneceu distante do valor 1.

Além disso, é importante destacar que tanto a hemicelulose quanto a lignina são compostos residuais no contexto da hidrólise enzimática examinada. Apesar disso, esses componentes possuem um potencial exploratório em novos processos que visam à produção de bioprodutos com valor agregado. Essa abordagem poderia efetivamente melhorar a sustentabilidade na produção de biocombustível (Katakojwaia e Mohan, 2022; Cai et al., 2023; Li et al., 2023). A Figura 8.9 retrata o perfil do indicador de sustentabilidade do processo (ISP), Equação (7.9), que considera toda a exergia perdida no processo.

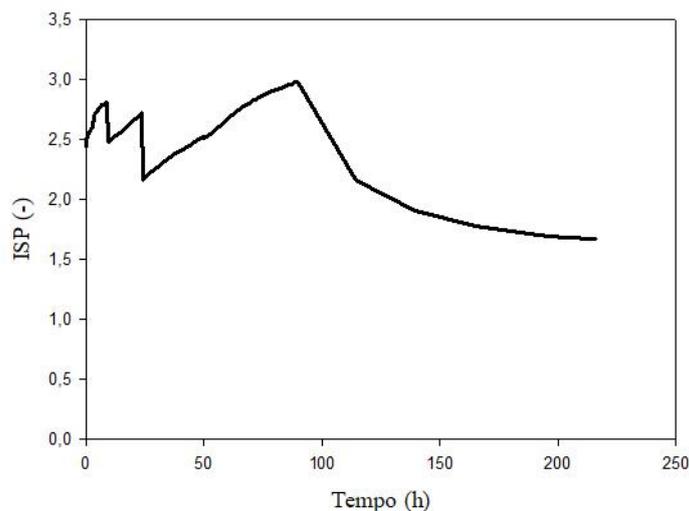


Figura 8.9 - Indicador de sustentabilidade do processo (ISP) para biorreator operando em batelada alimentada

Ao avaliar a sustentabilidade do sistema em termos de todo o potencial perdido no processo, a Figura 8.9 demonstra que o valor máximo para o ISP é alcançado em 90 horas de processamento, atingindo 2,98. Após a mudança na operação, o ISP do processo diminuiu para 1,67. Conclui-se que mesmo ocorrendo perdas no sistema, provenientes de irreversibilidades internas e perdas residuais, o sistema confirmou sua característica sustentável, atingindo um valor maior que 1. Portanto, esse parâmetro pode demonstrar quantitativamente quanto a sustentabilidade do processo pode ser melhorada ao aproveitar os componentes residuais presentes no sistema.

A Figura 10 apresenta o diagrama de Sankey para a análise exérgica na hidrólise enzimática em batelada alimentada após 216h de operação. De maneira geral, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou a maior contribuição ao sistema, com 96,02% da exergia total ao processo. A exergia química da glicose total de 462,83 kJ, corresponde a 48,70% da exergia química total no volume de controle. A exergia destruída no sistema foi de 371,50 kJ.

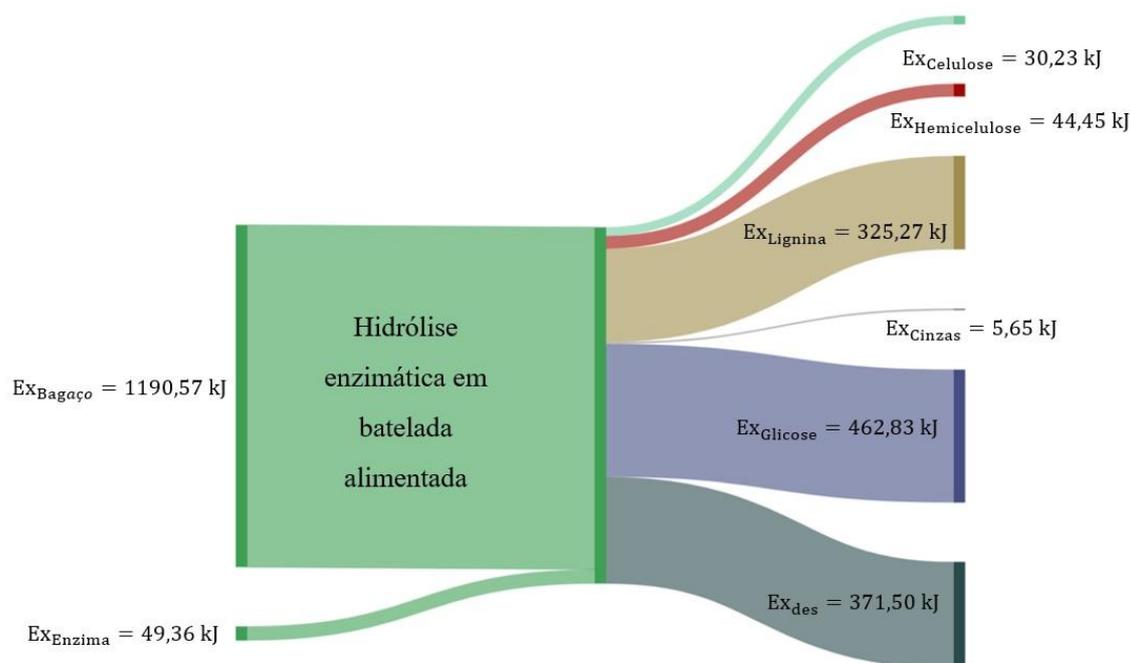


Figura 8.10 - Diagrama Sankey para o fluxo de exergia em 216h na hidrólise enzimática em batelada alimentada

Em suma, um melhor rendimento e produtividade na obtenção de biocombustíveis está relacionada à obtenção de elevadas taxas de açúcares fermentescíveis, especialmente a glicose. Estudos como Rocha et al. (2018) e Pratto et al. (2020) destacam que a proposta de operar a hidrólise enzimática em batelada alimentada pode aprimorar a eficiência do processo. Após a análise exérgica, conclui-se que essa estratégia não apenas melhora o desempenho, mas também pode contribuir para a redução do impacto ambiental, sendo classificada como sustentável do ponto de vista termodinâmico.

## 9 CONCLUSÕES

A otimização no processo de biocombustíveis, sobretudo a etapa de hidrólise enzimática, é de extrema importância devido à sua complexidade. O sucesso dessa etapa depende de vários fatores, incluindo a composição da biomassa pré-tratada, o método de pré-tratamento, o rendimento do hidrolisado, a concentração de enzimas, entre outros. Portanto, a modelagem e otimização desempenham um papel fundamental na obtenção do ponto ótimo para o eficiente rendimento de glicose e, por consequência, na produção de bioetanol.

Logo, com a aplicação de um modelo de regressão não-linear de mínimos quadrados para estimar os parâmetros foi possível obter o somatório de erros ao quadrado e erro relativo médio menor quando comparado ao resultado encontrado por Cavalcanti-Montaña et al. (2013). Além disso, com a análise da evaporação no sistema, o modelo cinético foi resolvido para um reator operando em batelada alimentada, com alimentação de substrato e enzima.

Conclui-se que, para que os resultados obtidos pelo modelo sejam similares ao experimental, deve-se considerar a evaporação ocorrida no processo. Ademais, analisando este fenômeno e considerando os parâmetros cinéticos otimizados, elevadas taxas de concentração de glicose podem ser encontradas na etapa de hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar. Assim, pode-se obter concentrações de glicose de aproximadamente  $204,23 \text{ g.L}^{-1}$ , com um rendimento de glicose de 96% e uma produtividade global de  $0,95 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Percebe-se que o sistema foi avaliado em 216h de hidrólise enzimática. Entretanto, poderia ser analisado até, aproximadamente, 100 horas de processo, sendo possível reduzir custo e consumo de energia.

Além das análises convencionais, foi empregada a análise de exergia para avaliar o desempenho da hidrólise enzimática em um biorreator operando em batelada alimentada, na conversão de bagaço em glicose. Do total de exergia disponibilizada ao sistema, constatou-se que 65,78% era representado pela exergia química da celulose. Além disso, 30% da exergia útil foi perdida devido a irreversibilidades internas. No final do processo, a eficiência exergética global e racional para a hidrólise em batelada alimentada foram de 70,04% e 37,33%, respectivamente. Essa discrepância enfatiza a importância em considerar a eficiência exergética com base na relação conceitual entre o rendimento do processo e os recursos energéticos, especialmente em processos com reações químicas.

Ao levar em conta as irreversibilidades internas e as perdas residuais, o sistema atingiu um indicador de sustentabilidade do processo (ISP) de 1,67. Isso demonstra o potencial para alcançar um índice de sustentabilidade termodinâmica (IST) de até 3,34, com a utilização de resíduos com potencial exergético. Esse aproveitamento de resíduos pode contribuir significativamente para a melhoria da sustentabilidade do processo.

Como sugestão para os próximos passos ao estudo realizado, poderia ser desenvolvido a otimização na hidrólise enzimática. Com isso, avaliar o tempo de alimentação do

substrato e o número de pulsos de enzima, tendo como resposta um melhor resultado para eficiência exergética racional e o índice de sustentabilidade termodinâmico (IST).

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 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.

Abdalla, M. S. M., Balli O., Adali, O. H., Korba, P., Kale, U. Thermodynamic, sustainability, environmental and damage cost analyses of jet fuel starter gas turbine engine. *Energy*, v. 267, p. 126487, 2023

Abhinav, A. S., Choudhary, T., Ansari, M. Z., Sanjay. Estimation of exergy-based sustainability index and performance evaluation of a novel intercooled hybrid gas turbine system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, p. 8629-8644, 2023.

Aghbashlo, M.; Mandegari, M.; Tabatabaei, M.; Fazard, S.; Soufiyan, M. M.; Gorgens, J. F. Exergy analysis of a lignocellulosic-based biorefinery annexed to a sugarcane mill for simultaneous lactic acid and electricity production. *Energy*, v. 149, n. February, p. 623–638, 2018a.

Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M.; Rastegari, H.; Ghaziaskar, H. S.; Valijanlian, E. Exergy-based optimization of a continuous reactor applied to produce value-added chemicals from glycerol through esterification with acetic acid. *Energy*, v. 150, n. February, p. 351–362, 2018b.

Ai, Y.; Feng, S.; Wang, Y.; Lu, J.; Sun, M.; Hu, H.; Hu, Z.; Zhang, R.; Liu, P.; Peng, H.; Wang, Y.; Cao, L.; Xia, T.; PENG, L. Integrated genetic and chemical modification with rice straw for maximum bioethanol production. *Industrial Crops & Products*, v. 173, n. October, p. 114133, 2021.

Akhtar, N.; Gupta, K.; Goyal, D.; Goyal, A. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, v. 35: 489-511, 2015.

Alio, M. A.; Marcati, A.; Pons, A.; Vial, C. Modeling and simulation of a sawdust mixture-based integrated biorefinery plant producing bioethanol. *Bioresource Technology*, v. 325, n. November, p. 124650, 2021.

Angarita, J. D.; Souza, R. B. A.; Cruz, A. J. G.; Biscaia Junior, E. C.; Secchi, A. R. Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane straw. *Biochemical Engineering Journal*, v. 104: 10–19, 2015.

Ashkkumar, V.; Venkatkarthick, R.; Jayashree, S.; Chuetor, S.; Dharmaraj, S.; Kumar, G.; Chen, W. H.; Ngamcharussrivichai, C. Recent advances in lignocellulosic biomass

for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. *Bioresource Technology*, v. 344, n. PB, p. 126195, 2022.

Battle, E. A. O., Julio, A. A. V., Santiago, Y. C., Palácio, J. C. E., Bortoni, E. C., Nogueira, L. A. H., Dias, M. V. X., González, A. M. Brazilian integrated oilpalm-sugarcane biorefinery: An energetic, exergetic, economic, and environmental (4E) assessment. *Energy Conversion and Management*, v. 268, p. 116066, 2022.

Bernardo, J. R.; Gírio, O. F. M.; Lukasik, R. M. The effect of the chemical character of ionic liquids of biomass pre-treatment and posterior enzymatic hydrolysis. *Molecules*, v. 24: 808, 2019.

Bezerra, R. M. F.; Dias, A. A. Discrimination among eight modified Michaelis-Menten kinetics models of cellulose hydrolysis with a large range of substrate/enzyme ratios. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 112, n. September, p. 112–173, 2004.

Bezerra, R. M. F.; Pinto, P. A.; Dias, A. A. Enzyme inhibition studies by integrated Michaelis-Menten equation considering simultaneous presence of two inhibitors when one of them is a reaction product. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, v. 125, p. 2–7, 2016.

Billen, P.; Costa, J.; Vanderaa, L.; Van Caneghem, J.; Vandecasteele, C. Electricity from poultry manure: A cleaner alternative to direct land application. *Journal of Cleaner Production*, v. 96, p. 467–475, 2015.

Boro, M.; Verma, A. S. K.; Chettri, D.; Yata, V. K.; Verma, N. K. Strategies involved in biofuel production from agro-based lignocellulose biomass. *Environmental Technology and Innovation*, v. 28, p. 102679, 2022.

Cai, C., Zhang, C., Li, N., Liu, H., Xie, J., Lou, H., Pan, X., Zhu, J. Y., Wang, F. Changing the role of lignin in enzymatic hydrolysis for a sustainable and efficient sugar platform. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 183, p. 113445, 2023.

Carpita, N. C.; Mccann, M. C. Redesigning plant cell walls for the biomass-based bioeconomy. *Journal of Biological Chemistry*, v. 295, n. 44, p. 15144–15157, 2020.

Carrillo, F.; Lis, M. J.; Colom, X.; Mesas, M. L.; Valdeperas, J. Effect of alkali pretreatment on cellulase hydrolysis of wheat straw: Kinetic study. *Process Biochemistry*, v. 40, n. March, p. 3360–3364, 2005.

Carvalho, M. L.; Sousa Junior, R.; Zuniga, U. F. R.; Suarez, C. A. G.; Rodrigues, D. S.; Giordano, R. C.; Giordano, R. L. C. Kinetic study of the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 03, p. 437–447, 2013.

Cavalcanti-Montañó, I. D.; Suarez, C. A. G.; Zúñiga, U. F. R.; Giordano R. D. L. C.; Giordano, R. D. C.; Sousa Júnior, R. D. Optimal Bioreactor Operational Policies for the Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse. *Bioenergy Research*, v. 6, n. 2, p. 776–785, 2013.

Chatterjee, S.; Mohan, S. V. Simultaneous production of green hydrogen and bioethanol from segregated sugarcane bagasse hydrolysate streams with circular biorefinery design. *Chemical Engineering Journal*, v. 425, n. May, p. 130386, 2021.

Chen, S. J.; Chen, X.; Zhu, M. J. Xylose recovery and bioethanol production from

sugarcane bagasse pretreated by mild two-stage ultrasonic assisted dilute acid. *Bioresource Technology*, v. 345, n. December, p. 126463, 2022.

Chen, X. F.; Zhang, L. Q.; Xu, W. P.; Wang, C.; Li, H. L.; Xiong, L.; Zhang, H. R.; Chen, X. D. Synthesis of polyacrylamide /polystyrene interpenetrating polymer networks and the effect of textural properties on adsorption performance of fermentation inhibitors from sugarcane bagasse hydrolysate. *Bioresource Technology*, v. 318, n. 2, p. 124053, 2020.

Chouaibi, M.; Daoued, K. B.; Riguan, K.; Rouissi, T.; Ferrari, G. Production of bioethanol from pumpkin peel wastes: Comparison between response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANN). *Industrial Crops & Products*, v. 155, n. July, p. 112822, 2020.

Chrastil, J. Enzymic product formation curves with the normal or diffusion limited reaction mechanism and in the presence of substrate receptors. *International Journal of Biochemistry*, v. 20, n. August 1987, p. 683–693, 1988a.

Chrastil, J. Determination of the first order consecutive reaction rate constants from final product. *Computers and Chemistry*, v. 12, n. November 1987, p. 289–292, 1988b.

Coelho, A. L. S.; Arraes, A. A.; Lima, T. L. D. A.; Carreiro, S. C. Hydrolysis of sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) flour by candida homilentoma strains: effects of pH and temperature using Central Composite Rotatable Design. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, v. 92, n. 2, p. 1–12, 2020a.

Coelho, J.A; Azevedo, D. C. D. D; Silva Junior, I. J. D; Neto, J. C. Modeling Geosmin removal in a full-scale filter. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 92: 1–1, 2020b.

Costa, B. E. B.; Cruz, R. S.; Rangel, F. C.; Meneghetti, S. M. P. Comparação entre a Hidrólise Química e Enzimática da Biomassa Lignocelulósica para a Produção de Bioetanol: uma Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 13, n. 1, p. 1–18, 2021.

Cruz, M. A. P.; Guimaraes, L. C. M.; Costa Junior, E. F.; Rocha, S. D. F.; Mesquita, P. L. Adsorption of crystal violet from aqueous solution in continuous flow system using bone char. *Chemical Engineering Communications*, v. 0, n. 0, p. 1–10, 2019.

Dincer, I.; Rosen, M. A. Thermodynamic aspects of renewables and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. February, p. 169–189, 2005.

Duarah, P.; Haldar, D.; Patel, A. K.; Dong, C. D.; Singhania, R. R.; Purkait, M. K. A review on global perspectives of sustainable development in bioenergy generation. *Bioresource Technology*, v. 348, n. January, p. 126791, 2022.

Duarte, A.; Uribe, J. C.; Sarache, W.; Calderón, A. Economic, environmental, and social assessment of bioethanol production using multiple coffee crop residues. *Energy*, v. 216, n. November, p. 119170, 2021.

Edgar, T. F.; Himmelblau, D. M. *Optimization of Chemical Processes*. 2<sup>a</sup> ed. New York, McGraw-Hill Higher, 2001: Casson, T. E., 2001.

Erol, D., Yesilyurt, M. K., Yaman, H., Dogan, B., 2023. Evaluation of the use of diesel-biodiesel-hexanol fuel blends in diesel engines with exergy analysis and sustainability index. *Fuel*, v. 337, p. 126892.

Fernandes, D. R.; Evangelista, B. D. V.; Pinto, B. P.; Rocha, A. S.; Andrade, D. F.; Rezende, M. J. C.; Mota, C. J. A. Panorama Geral da Utilização de Líquidos Iônicos para Fracionamento e Transformação da Biomassa Lignocelulósica. *Revista Virtual de Química*, p. 1–26, 2021.

Fockink, D. H.; Andraeus, J.; Ramos, L. P.; Lukasik, R. M. Pretreatment of cotton spinning residues for optimal enzymatic hydrolysis: A case study using green solvents. *Renewable Energy*, v. 145: 490-499, 2020.

Fogler, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4ª ed. Rio de Janeiro LTC Editora, 2009.

Gaur, V. K.; Sharma, P.; Sirohi, R.; Varjani, S.; Taherzadeh, M. J.; Chang, J. S.; Ng, H. Y.; Wong, J. W. C.; Kim, S. H. Production of biosurfactants from agro-industrial waste and waste cooking oil in a circular bioeconomy: An overview. *Bioresource Technology*, v. 343, n. October, p. 126059, 2022.

Gírio F. M.; Fonseca, C.; Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Marques, S.; Lukasik, R. B. *Bioresource Technology*, v. 101: 4775-4800, 2010.

Godoy, C. M. D.; Machado, D. L.; Costa, A. C. D. Batch and fed-batch enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane bagasse – Assays and modeling. *Fuel*, v. 253, n. February, p. 392–399, 2019.

Gohil, A.; Budholiya, S.; Mohan, C. G.; Prakash, R. Utilization of poultry waste as a source of biogas production. *Materials Today: Proceedings*, 2020.

Gu, T.; Wang, B.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Chong, G.; Ma, C.; Tang, Y. J.; He, Y. Sequential pretreatment of bamboo shoot shell and biosynthesis of ethyl (R)-4-chloro-3-hydroxybutanoate in aqueous-butyl acetate media. *Process Biochemistry*, v. 80, n. February, p. 112–118, 2019.

Haldar, D.; Gayen, K.; Sen, D. Enumeration of monosugars' inhibition characteristics on the kinetics of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Process Biochemistry*, v. 72, n. May, p. 130–136, 2018.

Halder, P.; Kundu, S.; Patel, S.; Satiawan, A.; Atkin, R.; Parthasarthy, R.; Ferreira, J. P.; Surapaneni, A.; Shah, K. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 105, n. January, p. 268–292, 2019.

Hammond, G. P.; Mansell, R. V. M. A comparative thermodynamic evaluation of bioethanol processing from wheat straw. *Applied Energy*, v. 224, n. May, p. 136–146, 2018.

Hassan, A., Nikbahkt, A. M., Welsh, Z., Yarlalagadda, P., Fawzia, S., Karim, A. Experimental and thermodynamic analysis of solar air dryer equipped with V-groove double pass collector: Techno-economic and exergetic measures. *Energy Conversion and Management: X*, v. 16, p. 100296, 2022.

Heller, D.; Einfalt, D. Wildflower mixtures for bioethanol production - Pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Biomass and Bioenergy*, v. 141, n. July, p. 105727, 2020.

Hemansi; Himanshu; Patel, A. K.; Saini, J. K.; Singhanian, R. R. Development of multiple inhibitor tolerant yeast via adaptive laboratory evolution for sustainable bioethanol

- production. *Bioresource Technology*, v. 344, n. PB, p. 126247, 2022.
- Hemansi, Saini, J. K., Enhanced cellulosic ethanol production via fed-batch simultaneous saccharification and fermentation of sequential dilute acid-alkali pretreated sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 372, 128671, 2023.
- Huang, J.; Khan, M. T.; Perecin, D.; Coelho, S. T.; Zhang, M. Sugarcane for bioethanol production: Potential of bagasse in Chinese perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 133, n. March, p. 110296, 2020.
- Joseph, A. M., Tulasi, Y., Srivastava, D., Kiran, B. Techno-economic feasibility and exergy analysis of bioethanol production from waste. *Energy Conversion and Management: X*, v. 18, p. 100358, 2023.
- Jugwanth, Y.; Skai, Y. S.; Kana, E. B. G. Valorization of sugarcane bagasse for bioethanol production through simultaneous saccharification and fermentation: Optimization and kinetic studies. *Fuel*, v. 262, n. November, p. 116552, 2020.
- Kadam, K. L.; Rydhol, E. C.; Mcmillan, J. D. Development and validation of a kinetic model for enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass. *Biotechnology Progress*, v. 20: 698-795, 2004.
- Katakajwaia, R., Mohan, S. V. Multi-product biorefinery with sugarcane bagasse: Process development for nanocellulose lignin and biohydrogen production and lifecycle analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 446, p. 137233, 2022.
- Kardung, M.; Drabik, D. Full speed ahead or floating around - Dynamics of selected circular bioeconomies in Europe. *Ecological Economics*, v. 188, n. September 2020, 2021.
- Khounani, Z.; Bandbafha, H. H.; Nazemi, F.; Shaeifi, M.; Karimi, K.; Tabatabaei, M.; Aghbashlo, M.; Lam, S. S. Exergy analysis of a whole-crop safflower biorefinery: A step towards reducing agricultural wastes in a sustainable manner. *Journal of Environmental Management*, v. 279, n. September 2020, p. 111822, 2021.
- Kilmanoglu, H.; Hosoglu, M. I.; Guneser, O.; Yuccer, Y. K. Optimization of pretreatment and enzymatic hydrolysis conditions of tomato pomace for production of alcohols and esters by *Kluyveromyces marxianus*. *Lwt*, v. 138, n. November 2020, p. 110728, 2021.
- Kuczer, A. S.; Chargot, M. S.; Zdunek, A. Recent advances in interactions between polyphenols and plant cell wall polysaccharides as studied using an adsorption technique. *Food Chemistry*, v. 373, 2022.
- Laltha, M.; Sukai, Y. S.; Gueguim, K. E. B. Development of microwave-assisted alkaline pretreatment methods for enhanced sugar recovery from bamboo and corn cobs: Process optimization, chemical recyclability and kinetics of bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, v. 174, n. May, p. 114166, 2021.
- Leite, B.; Croguennec, T.; Halabi, A.; Costa Junior, E. F. Comparing different methods for estimating kinetic parameters of whey protein heat-induced denaturation in infant milk formulas. *Journal of Food Engineering*, v. 292, n. May, p. 110272, 2021.
- Li, K.; Gao, Y.; Zhang, S.; Liu, G. Study on the energy efficiency of bioethanol-based liquid hydrogen production process. *Energy*, v. 238, n. September 2021, p. 122032, 2022a.

- Li, X.; Shi, Y.; Kong, W.; Wei, J.; Song, W.; Wang, S. Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by bio-coordinated physicochemical pretreatment- A review. *Energy Reports*, v. 8, p. 696–709, 2022b.
- Liu, T.; Miao, P.; Shi, Y.; Tang, K. H. D.; Yap, P. S. Recent advances, current issues and future prospects of bioenergy production: A review. *Science of The Total Environment*, v. 810, p. 152181, 2022.
- Locatelli, G. O.; Finkler, L.; Finkler, C. L. L. Comparison of acid and enzymatic hydrolysis of pectin, as inexpensive source to cell growth of *Cupriavidus necator*. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 91, n. 2, 2019.
- Loh, S. R., Tan, I. S., Foo, H. C. Y., Tan, Y. H., Lam, M. K., Lim, S. Exergy analysis of a holistic zero waste macroalgae-based third-generation bioethanol biorefinery approach: Biowaste to bioenergy. *Environmental Technology & Innovation*, v. 30, p. 103089, 2023.
- Lucarini, A. C.; Ferreira, N. L.; Souza, C. D.; Francisco, F. P. L.; Fonseca, I. R.; Rossi, L. G.; Ferreira, V. M. Estudo da Remoção de Inibidores de Fermentação após Tratamento Ácido e Enzimático de Palha de Cana. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 2, p. 095–111, 2017.
- Lukasik, R. M. Biofuels - Towards objectives of 2030 and beyond. *Acta Innovations*, v. 39: 32-40, 2021.
- Lyu, H.; Yang, S.; Zhang, J.; Feng, Y.; Geng, Z. Impacts of utilization patterns of cellulosic C5 sugar from cassava straw on bioethanol production through life cycle assessment. *Bioresource Technology*, v. 323, n. December 2020, p. 124586, 2021.
- Maleh, H. K.; Rajendran, S.; Vasseghian, Y.; Dragoi, E. N. Advanced integrated nanocatalytic routes for converting biomass to biofuels: A comprehensive review. *Fuel*, n. September, p. 122762, 2021.
- Malik, K.; Salama, E. S.; Dalatony, M. M. E.; Jalalah, M.; Harraz, F.; Al-Ssiri, M. S.; Zheng, Y.; Sharma, P.; LI, X. Co-fermentation of immobilized yeasts boosted bioethanol production from pretreated cotton stalk lignocellulosic biomass: Long-term investigation. *Industrial Crops & Products*, v. 159, n. November 2020, p. 113122, 2021.
- Meenakshisundaram, S.; Fayeulle, A.; Leonard, E.; Ceballos, C.; Pauss, A. Fiber degradation and carbohydrate production by combined biological and chemical/physicochemical pretreatment methods of lignocellulosic biomass – A review. *Bioresource Technology*, v. 331, n. February, p. 125053, 2021.
- Melendez, J. R.; Matyas, B.; Hena, S.; Lowy, D. A.; Salous, A. E. Perspectives in the production of bioethanol: A review of sustainable methods, technologies, and bioprocesses. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 160: 112260, 2022.
- Modenbach, A. A.; Nokes, S. E. Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loading- A review. *Biomass Bioenergy*, v. 56: 526-544, 2013.
- Morales, A.; Gullón, B.; Dávila, I.; Eibes, G.; Labidi, J.; Gullón, P. Optimization of alkaline pretreatment for the co-production of biopolymer lignin and bioethanol from chestnut shells following a biorefinery approach. *Industrial Crops & Products*, v. 124, n. August, p. 582–592, 2018.
- Muthuvelu, K. S.; Rajarathinam, R.; Kanagaraj, L. P.; Ranganathan, R. V.;

Dhanasekaran, K.; Manickam, N. K. Evaluation and characterization of novel sources of sustainable lignocellulosic residues for bioethanol production using ultrasound-assisted alkaline pre-treatment. *Waste Management*, v. 87, n. February, p. 368–374, 2019.

Nanda, S.; Berruti, F. A technical review of bioenergy and resource recovery from municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, n. August 2020, p. 123970, 2021.

Niju, S.; Swathika, M. Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 20, n. July, p. 101263, 2019.

Nogueira, I. M.; Roberto, J. A.; Costa, A. O. S.; Costa Junior., E. F. Análise transiente do aquecimento de tubo pvc. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*. Gramado, RS: 2020.

Ofori-Boateng, C. O.; Lee, K. T. Comparative thermodynamic sustainability assessment of lignocellulosic pretreatment methods for bioethanol production via exergy analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, n. April, p. 162–171, 2013.

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, 2014.

Oliveira, M.; Ramos, A.; Monteiro, E.; Rouboa, A. Modeling and simulation of a fixed bed gasification process for thermal treatment of municipal solid waste and agricultural residues. *Energy Reports*, v. 7, n. May, p. 256–269, 2021.

Ortiz, P. A. S.; Marechal, F.; Oliveira Junior, S. Exergy assessment and techno-economic optimization of bioethanol production routes. *Fuel*, v. 279, n. February, p. 118327, 2020.

Ortiz, P. A. S.; Oliveira Junior., S. Exergy analysis of pretreatment processes of bioethanol production based on sugarcane bagasse. *Energy*, v. 76, n. June 2014, p. 130–138, 2014.

Padella, M.; O'Connell, A.; Prussi, M. What is still limiting the deployment of cellulosic ethanol - Analysis of the current status of the sector. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 9, n. 21, 2019.

Panahi, H. K. S.; Dehghani, M.; Aghbaslo, M.; Karimi, K.; Tabatabaei, M. Conversion of residues from agro-food industry into bioethanol in Iran: An under-valued biofuel additive to phase out MTBE in gasoline. *Renewable Energy*, v. 145, n. June 2019, p. 699–710, 2020.

Patel, H.; Chapla, D.; Shah, A. Bioconversion of pretreated sugarcane bagasse using enzymatic and acid followed by enzymatic hydrolysis approaches for bioethanol production. *Renewable Energy*, v. 109, p. 323–331, 2017.

Phuttaro, C.; Sawatdeenarunat, C.; Surendra, K. C.; Boonsawang, P.; Chaiprapat, S.; Khanal, S. K. Anaerobic digestion of hydrothermally-pretreated lignocellulosic biomass: Influence of pretreatment temperatures, inhibitors and soluble organics on methane yield. *Bioresource Technology*, v. 284, n. March, p. 128–138, 2019.

- Pino, M. S.; Jasso, R. M. R.; Michelin, M.; Ruiz, H. A. Enhancement and modeling of enzymatic hydrolysis on cellulose from agave bagasse hydrothermally pretreated in a horizontal bioreactor. *Carbohydrate Polymers*, v. 211: 349–359, 2019.
- Pratto, B. Estudo da produção de bioetanol e biobutanol a partir da palha de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado em Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2019.
- Pratto, B.; Rocha, M. S. R. D. S.; Longti, A. A.; Sousa Junior, R. D.; Cruz, A. J. G. Experimental optimization and techno-economic analysis of bioethanol production by simultaneous saccharification and fermentation process using sugarcane straw. *Bioresource Technology*, v. 297, n. November 2019, p. 122494, 2020.
- Prunescu, R. M.; Blanke, M.; Jakobsen, J. G.; Sin, G. Model-based plantwide optimization of large scale lignocellulosic bioethanol plants. *Biochemical Engineering Journal*, v. 124, n. April 2017, p. 13–25, 2017.
- Qian, S., Gao, S., Li, J., Liu, S., Diao, E., Chang, W., Liang, X., Xie, P., Jin, C. Effects of combined enzymatic hydrolysis and fed-batch operation on efficient improvement of ferulic acid and p-coumaric acid production from pretreated corn straws. *Bioresource Technology*, v. 366, p. 128176, 2022.
- Raina, N.; Slathia, P. S.; Sharma, P. Experimental optimization of thermochemical pretreatment of sal (*Shorea robusta*) sawdust by Central Composite Design study for bioethanol production by co-fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* (MTCC-36) and *Pichia stipitis* (NCIM-3498). *Biomass and Bioenergy*, v. 143, n. June, p. 105819, 2020.
- Rasid, N. S. A.; Shamjuddin, A.; Rahman, A. Z. A.; Amin, N. A. S. Recent advances in green pre-treatment methods of lignocellulosic biomass for enhanced biofuel production. *Journal of Cleaner Production*, v. 321, n. August, p. 129038, 2021.
- Rezania, S.; Oryani, B.; Cho, J.; Talaiekhosano, A.; Sabbaghi, F.; Hashemi, B.; Rupani, P. F.; Mohammadi, A. A. Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. *Energy*, v. 199, p. 117457, 2020.
- Rocha, M. S. R. D. S.; Pratto, B.; Correa, L. J.; Badino, A. C.; Almeida, R. M. R.; CRUZ, A. J. G. Assessment of different biomass feeding strategies for improving the enzymatic hydrolysis of sugarcane straw. *Industrial Crops and Products*, v. 125, n. September, p. 293–302, 2018.
- Roberto, J. A., Costa Jr., E. F., Costa, A. O. S., Analysis of the conversion of cellulose present in lignocellulosic biomass for biofuel production. *Annals of the Brazilian Academia of Science* 95, 3, 2023.
- Sadhukhan, J.; Hernandez, E. M.; Allieri, M. A. A.; Aburto, J.; S Honorato, J. A. Economic and environmental impact evaluation of various biomass feedstock for bioethanol production and correlations to lignocellulosic composition. *Bioresource Technology Reports*, v. 7, n. March, p. 100230, 2019.
- Saha, K.; Verma, P.; Sikder, J.; Chakraborty, S.; Curcio, S. Synthesis of chitosan-cellulase nanohybrid and immobilization on alginate beads for hydrolysis of ionic liquid pretreated sugarcane bagasse. *Renewable Energy*, v. 133, p. 66–76, 2019.
- Santos, F. A.; Queiroz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimaraes, V. M.;

Rezende, S. T. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

Saravanan, A.; Kumar, P. S.; Jeevanantham, S.; Karishma, S.; VO, D. V. N. Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 344, p. 126203, 2022.

Sarkar, B.; Mridha, B.; Pareek, S.; Sarkar, M.; Thangavelu, L. A flexible biofuel and bioenergy production system with transportation disruption under a sustainable supply chain network. *Journal of Cleaner Production*, v. 317, n. July, p. 128079, 2021.

Scopel, E., Rezende, C. A. Biorefinery on-demand: Modulating pretreatments to recover lignin, hemicellulose, and extractives as co-products during ethanol. *Industrial Crops & Products*, v. 163, p. 113336, 2021.

Sidana, A.; Yadav, S. K. Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods. *Journal of Cleaner Production*, v. 335, n. December 2021, p. 130286, 2022.

Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

Silva, S. R.; Bonanato, G.; Costa Junior, E. F.; Sarrouh, B.; Costa, A. O. S. Specific chemical exergy prediction for biological molecules using hybrid models. *Chemical Engineering Science*, v. 235, n. January 2021, p. 116462, 2021.

Silva, S. R.; Niquini, G. R.; Turetta, L. F.; Costa, A. O. S. Aplicação da Propriedade Termodinâmica Exergia na Avaliação de Processos de Produção de Etanol Lignocelulósico: Uma Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 5, p. 1263–1279, 2018a.

Silva, J. O. V.; Almeida, M. F.; Ferraz, M. C. A.; Dias, J. M. Integrated production of biodiesel and bioethanol from sweet potato. *Renewable Energy*, v. 124, p. 114–120, 2018b.

Silveira, J.; Costa, A. O. S.; Costa Junior, E. F. Modeling of basil essential oil extraction with variable diffusion coefficient. *Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering*, v. 4430, n. 1809- 4430 (online), p. 717–726, 2017.

Silveira, M. H. L.; Morais, S A. R.; Lopes, S. A. M. C.; Oleksyszend, N. D. N.; Lukasik, R. B.; Andreaus, J.; Ramos, S. L. P. Current pretreatment technologies for the development of cellulosic ethanol and biorefineries. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, v. 8: 3366-3390, 2015.

Singh, A. R.; Sigh, S. K.; Jain, S. A review on bioenergy and biofuel production. *Materials Today: Proceedings*, v. 49, n. April 2021, p. 510–516, 2022.

Sitaraman, H.; Danes, N.; Lischeske, J. J.; Stickel, J. J.; Sprague, M. A. Coupled CFD and chemical-kinetics simulations of cellulosic-biomass enzymatic hydrolysis: Mathematical-model development and validation. *Chemical Engineering Science*, v. 206, p. 348–360, 2019.

Soares, A. S.; Augusto, P. E. D.; Leite Junior, B. R. C.; Nogueira, C. A.; Vieira, E. N. R.; Barros, F. A. R.; Stringheta, P. C.; Ramos, A. M. Ultrasound assisted enzymatic

hydrolysis of sucrose catalyzed by invertase: Investigation on substrate, enzyme and kinetics parameters. *LWT - Food Science and Technology*, v. 107, n. March, p. 164–170, 2019.

Soltanian, S.; Aghabashlo, M.; Almasi, F.; Bandbafha, H. H.; Nizami, A. S.; Ok, Y. S.; Lam, S. S.; Tabatabaei, M. A critical review of the effects of pretreatment methods on the exergetic aspects of lignocellulosic biofuels. *Energy Conversion and Management*, v. 212, n. February, p. 112792, 2020.

Souza, E. E. Síntese e Caracterização de Membranas de Celulose Regenerada a partir da Celulose Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar para Produção de Cuprofan. 8-14 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

Storchak, M.; Mohring, H. C.; Stehle, T. Improving the friction model for the simulation of cutting processes. *Tribology International*, v. 167, n. November 2021, p. 107376, 2022.

Su, C.; Qi, L.; Cai, D.; Chen, B.; Chen, H.; Zhang, C.; Si, Z.; Wang, Z.; Li, G.; Qin, P. Integrated ethanol fermentation and acetone-butanol-ethanol fermentation using sweet sorghum bagasse. *Renewable Energy*, v. 162, p. 1125–1131, 2020.

Sukai, Y. S.; Kana, E. B. G. Simultaneous saccharification and bioethanol production from corn cobs: Process optimization and kinetic studies. *Bioresource Technology*, v. 262, n. April, p. 32–41, 2018.

Szargut, J. Chemical Exergies of the Elements. *Applied Energy*, v. 32, p. 269–286, 1989.

Tabatabaei, M.; Aghbasglo, M. The critical role of advanced sustainability assessment tools in enhancing the real-world application of biofuels. *Acta Innovations*, v. 37: 67-73, 2020.

Tervasmaki, P.; Sotaniemi, V.; Kangas, J.; Taskila, S.; Ojamo, H.; Tanskanen, J. A discretized model for enzymatic hydrolysis of cellulose in a fed-batch process. *Bioresource Technology*, v. 227: 112–124, 2017.

Torreiro, M. G.; Abelairas, M. L.; Chau, T. A. L.; Lema, J. M. Fungal pretreatment of agricultural residues for bioethanol production. *Industrial Crops & Products*, v. 89, n. June, p. 486–492, 2016.

Ustaoglu, A.; Alptekin, M.; Akay, M. E. Thermal and exergetic approach to wet type rotary kiln process and evaluation of waste heat powered ORC (Organic Rankine Cycle). *Applied Thermal Engineering*, v. 112, n. October 2016, p. 281–295, 2017.

Valderrama, C.; Quintero, V.; Kafarov, V. Energy and water optimization of an integrated bioethanol production process from molasses and sugarcane bagasse: A Colombian case. *Fuel*, v. 260, n. October 2019, p. 116314, 2020.

Xu, C., Xiong, Y., Zhang, J., Li, K., Zhong, S., Huang, S., Xie, C., Gong, W., Zhu, Z., Zhou, Y., Peng, Y. Liquid hot water pretreatment combined with high-solids enzymatic hydrolysis and fed-batch fermentation for succinic acid sustainable processed from sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 369, p. 128389, 2023.

Wang, B.; Yu, X.; Chang, J.; Hang, R.; Li, Z.; Wang, H. Techno-economic analysis and optimization of a novel hybrid solar-wind-bioethanol hydrogen production system via membrane reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 252, n. December, p. 115088,

2022a.

Wang J.; Cheng, G.; Huang, S.; Zhang, H.; Chen, Q.; Zhang, C.; DU, Z. Multi-scale modeling and simulation for multi-pass processing of Ta-2.5W alloy. *International Journal of Mechanical Sciences*, v. 218, n. January, p. 107069, 2022b.

Wang, Z.; Peng, X.; Xia, A.; Shah, A. A.; Huang, Y.; Zhu, X.; Zhu, X.; Liao, Q. The role of machine learning to boost the bioenergy and biofuels conversion. *Bioresource Technology*, v. 343, n. October 2021, p. 126099, 2022c.

Wojtusik, M.; Vergara, P.; Villar, J. C.; Ladero, M.; Ochoa, F. G. Enzymatic hydrolysis of several pretreated lignocellulosic biomasses: Fractal kinetic modelling. *Bioresource Technology*, v. 318, n. August, p. 124050, 2020.

Yaashikaa, P. R.; Kumar, P. S.; Varjani, S. Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review. *Bioresource Technology*, v. 343, n. October 2021, p. 126126, 2022.

Yu, K. L.; Chen, W. H.; Sheen, H. K.; Chang, J. S.; Lin, C. S.; Ong, H. C.; Show, P. L.; Ling, T. C. Bioethanol production from acid pretreated microalgal hydrolysate using microwave-assisted heating wet torrefaction. *Fuel*, v. 279, n. February, p. 118435, 2020.

Yu, Q.; Baroutian, S.; Xie, J. Hydrothermal co-hydrolysis of corncob/sugarcane bagasse/*Broussonetia papyrifera* blends: Kinetics, thermodynamics and fermentation. *Bioresource Technology*, v. 342, n. July, p. 125923, 2021.

Yun, K.; Han T. S. Relationship between enzyme concentration and Michaelis constant in enzyme assays. *Biochimie*, v. 176, p. 12–20, 2020.

Zhang, Y.; Xu, J. L.; Xu, H. J.; Yuan, Z. H.; Guo, Y. Cellulase deactivation based kinetic modeling of enzymatic hydrolysis of steam-exploded wheat straw. *Bioresource Technology*, v. 101: 8261–8266, 2010.

Zhang, X.; Yuan, Q.; Cheng, G. Deconstruction of corncob by steam explosion pretreatment: Correlations between sugar conversion and recalcitrant structures. *Carbohydrate Polymers*, v. 156, n. September, p. 351–356, 2017.

Zhang, B.; Zhan, B.; Bao, J. Reframing biorefinery processing chain of corn fiber for cellulosic ethanol production. *Industrial Crops & Products*, v. 170, n. July, p. 113791, 2021a.

Zhang H.; Han, L.; Dong, H. An insight to pretreatment , enzyme adsorption and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: Experimental and modeling studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 140, n. 12, p. 110758, 2021b.

Zhang, Y.; Zhang, Y.; Song, M.; Topakas, E.; Yu, Q.; Yuan, Z.; Wang, Z.; Guo, Y. Combining Michaelis-Menten theory and enzyme deactivation reactions for the kinetic study of enzymatic hydrolysis by different pretreated sugarcane bagasse. *Process Biochemistry*, v. 105, n. January, p. 72–78, 2021c.

Zhang, H.; Wu, J. Statistical optimization of aqueous ammonia pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn cob powder for enhancing sugars production. *Biochemical Engineering Journal*, v. 174, n. 1, p. 108106, 2021.

Zhao, C.; Shao, Q.; Chundawat, S. P. S. Recent advances on ammonia-based pretreatments of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 298, n. November

2019, p. 122446, 2020.

Zhou, X.; Xu, Y. Integrative process for sugarcane bagasse biorefinery to co-produce xylooligosaccharides and gluconic acid. *Bioresource Technology*, v. 282, n. 159, p. 81–87, 2019.

## APÊNDICE – Tabela A1

**Tabela A1 (continua)**

#	Tempo (h)	Concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração de substrato na alimentação em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )
1	0,000	44,817	44,7899
2	0,452	44,387	48,6312
3	0,903	45,165	52,2041
4	1,468	43,320	53,0993
5	2,032	42,029	53,8526
6	2,666	40,979	54,6463
7	3,300	40,208	55,4860
8	3,625	39,157	55,8713
9	3,950	38,265	56,2456
10	4,007	38,097	56,2708
11	4,065	37,934	56,3862
12	5,081	37,469	59,7199
13	6,097	37,498	62,8721
14	7,000	36,293	64,1667
15	7,903	35,365	65,4336
16	8,802	34,645	66,5626
17	9,700	34,083	67,7672
18	12,750	28,325	71,5424
19	15,799	25,634	75,1599
20	15,916	25,710	75,3592
21	16,032	25,785	75,5560
22	17,048	26,423	77,3816
23	18,065	27,029	79,1298
24	19,081	27,607	80,8054
25	20,097	28,159	82,4130
26	21,000	28,629	83,8115
27	21,903	29,082	85,1620
28	22,016	29,128	85,3011
29	22,129	29,174	85,4396
30	23,032	29,865	86,8671
31	23,936	30,511	88,1362
32	23,968	30,534	88,2430
33	24,000	30,556	88,2462
34	24,984	28,252	89,3690
35	25,968	26,519	90,3468
36	26,984	25,158	91,3753
37	28,000	24,114	92,2638

**Tabela A1 (continua)**

#	Tempo (h)	Concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração de substrato na alimentação em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )
38	28,004	24,111	92,2735
39	28,007	24,108	92,2832
40	29,020	23,306	93,2248
41	30,032	22,684	94,1311
42	31,048	22,199	95,0133
43	32,065	21,823	95,8636
44	32,908	21,576	96,4462
45	33,752	21,378	97,1060
46	33,812	21,385	97,1749
47	33,871	21,393	97,2437
48	34,887	21,235	98,1079
49	35,903	21,123	98,9445
50	36,919	21,047	99,7549
51	37,936	21,001	100,5401
52	38,896	20,979	101,2666
53	39,856	20,975	101,9726
54	39,912	20,975	102,0062
55	39,968	20,976	102,0398
56	40,984	21,007	102,8458
57	42,000	21,050	103,7188
58	42,903	21,097	104,3285
59	43,806	21,151	105,0101
60	43,919	21,134	104,9849
61	44,032	21,117	104,9591
62	45,048	21,976	105,6917
63	46,065	22,730	106,3068
64	46,968	22,682	106,2289
65	47,871	22,638	106,1540
66	48,887	22,362	105,8432
67	49,903	22,115	105,5452
68	49,907	22,114	105,5518
69	49,910	22,114	105,5584
70	50,923	22,087	106,1830
71	51,936	22,074	106,7933
72	52,718	22,072	107,2840
73	53,501	22,076	107,6897
74	53,734	22,857	108,4740
75	53,968	23,619	109,2517

**Tabela A1 (continua)**

#	Tempo (h)	Concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração de substrato na alimentação em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )
76	54,984	25,884	111,6163
77	56,000	27,928	113,8949
78	56,725	29,268	115,4156
79	57,451	30,520	116,9731
80	57,741	31,250	117,8732
81	58,032	31,962	118,7651
82	59,048	35,109	122,5960
83	60,065	37,998	126,3069
84	60,912	40,234	129,3808
85	61,759	42,329	132,2985
86	61,815	42,450	132,5083
87	61,871	42,570	132,6364
88	62,887	44,867	136,0405
89	63,903	47,003	139,2604
90	63,909	47,014	139,2883
91	63,914	47,025	139,3163
92	64,925	48,461	140,8431
93	65,936	49,760	142,2923
94	66,900	50,888	143,6011
95	67,864	51,921	144,8498
96	67,916	52,004	144,9409
97	67,968	52,087	145,1096
98	68,984	54,317	148,6902
99	70,000	56,427	152,1010
100	70,727	57,868	154,4782
101	71,454	59,257	156,8925
102	71,743	59,741	157,6597
103	72,032	60,216	158,4193
104	72,820	61,474	160,5003
105	73,609	62,680	162,5311
106	73,837	62,919	162,8629
107	74,065	63,155	163,1107
108	74,914	64,000	164,3272
109	75,763	64,794	165,4219
110	75,817	64,911	165,5128
111	75,871	65,028	165,6818
112	76,887	66,487	167,5619
113	77,903	67,846	169,3651

**Tabela A1 (conclusão)**

#	Tempo (h)	Concentração de substrato no tempo em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração de substrato na alimentação em termos de glicose potencial (g.L <sup>-1</sup> )
114	78,808	68,979	170,8391
115	79,713	70,047	172,3351
116	79,824	70,243	172,6610
117	79,936	70,439	173,0616
118	80,722	71,797	175,4972
119	81,508	73,117	177,8934
120	81,738	73,354	177,9893
121	81,968	73,586	178,1597
122	82,815	74,402	178,8159
123	83,663	75,160	179,3723
124	83,831	75,389	179,6521
125	84,000	75,617	180,0024
126	84,908	76,804	181,6872
127	85,817	77,932	183,2478
128	85,925	77,840	182,8294
129	86,032	77,749	182,4156
130	87,048	76,917	178,8591
131	88,065	76,131	175,6281
132	88,916	75,507	173,0755
133	89,767	74,910	170,7618
134	89,819	74,904	170,6929
135	89,871	74,898	170,5686
136	114,594	43,807	170,5686
137	139,318	28,101	170,5686
138	165,350	17,990	170,5686
139	191,382	11,776	170,5686
140	203,691	9,685	170,5686
141	216,000	7,985	170,5686