

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOSSURFACTANTE EM
BIORREFINARIA INTEGRADA BIODIESEL-BIOETANOL**

ANA BÁRBARA MOULIN CANSIAN

**SÃO CARLOS - SP
MARÇO DE 2020**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA BÁRBARA MOULIN CANSIAN

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOSSURFACTANTE EM
BIORREFINARIA INTEGRADA BIODIESEL-BIOETANOL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior.

Coorientador: Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan.

SÃO CARLOS - SP

MARÇO DE 2020

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ANA BÁRBARA MOULIN CANSIAN APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 02 DE MARÇO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:



Ruy de Sousa Júnior
Orientador, UFSCar



Felipe Fernando Furlan
Coorientador, UFSCar



Paulo Waldir Tardioli
UFSCar



Andreza Aparecida Longati de Oliveira
UNICAMP

A minha mãe, Janea
Ao meu pai, João Carlos
Ao meu irmão, Júnior

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Janea, por me incentivar desde a infância a seguir meus sonhos e lutar pelo meu lugar na vida acadêmica, além de todo amor, carinho e apoio em cada momento difícil.

Ao meu pai, João Carlos, pelos ensinamentos, cuidado e apoio mesmo que de longe.

Ao meu irmão, Júnior, pelo companheirismo desde a infância.

Ao meu orientador, Ruy de Sousa Júnior, pela orientação, por todo conhecimento transmitido, pela confiança depositada e pelo tempo em mim empregado.

Ao meu coorientador, Felipe Fernando Furlan, pela paciência e disponibilidade em me ajudar com todos os problemas a ele levados.

Aos meus colegas de Mestrado, por todo companheirismo e parceria ao longo desses dois anos.

A todos aqueles que fizeram parte e contribuíram para que este mestrado fosse finalizado, fica meu muito obrigada.

APOIO FINANCEIRO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço ao CNPq, pelo suporte financeiro com a bolsa na modalidade de Mestrado, categoria GM e processo número 132826/2018-6.

À FAPESP pelo apoio financeiro dado por meio da inserção no projeto temático com processo número 16/10636-8.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar.

Ao DEQ - UFSCar, pela estrutura.

RESUMO

Biossurfactantes são moléculas anfipáticas produzidas por rotas enzimáticas ou microbiológicas. A biossíntese pode ocorrer pela esterificação de açúcares com ácidos graxos, tendo a lipase como principal enzima que catalisa a reação. No entanto, tais produtos ainda não estão disponíveis no mercado, sendo este dominado por surfactantes sintéticos, derivados de fontes não renováveis. Diante disso, surge a necessidade de propor novas rotas de produção com viabilidade econômica superior às já existentes. Assim, o trabalho em questão propõe modelar e simular um fluxograma de bioprocesso ainda não empregado industrialmente. A simulação foi realizada em um software orientado a equações (EMSO). Duas possíveis rotas para produção de biossurfactantes foram avaliadas: a primeira emprega a esterificação, por lipase imobilizada, de Ácidos Graxos Livres (AGL) com xilose, seguida por recuperação e reutilização das enzimas, e processo de separação/purificação do produto utilizando extração líquido-líquido; a segunda considera a separação/purificação do produto por processos de precipitação. Referente à primeira proposta, para que seja possível simular o equilíbrio líquido-líquido é necessário conhecer os parâmetros termodinâmicos. Uma solução comumente usada para prever o equilíbrio termodinâmico de fases é o modelo não-aleatório de dois líquidos (do inglês, NRTL). Desta forma, um objetivo específico deste trabalho foi treinar uma rede neural para prever parâmetros de equilíbrio do modelo NRTL, e então obter estimativas de coeficientes de atividade para compostos de interesse deste trabalho. Uma configuração neural ótima foi obtida, minimizando adequadamente os erros de treinamento, validação e teste. A simulação da primeira rota foi então realizada no EMSO, utilizando o extrator desenvolvido para o processo de separação. Contudo, não houve convergência uma vez que ainda se faz necessária uma maior quantidade de informação experimental sobre as fases formadas, que possam ser utilizadas como bons chutes iniciais ao código implementado no *software* EMSO. Apesar da não-convergência, a modelagem NRTL-neural é uma contribuição metodológica importante para estudo de separação do produto de esterificação via extração líquido-líquido, a qual poderá ser melhor aplicada em trabalhos futuros. Como a separação por

extração, conforme aqui abordada, ainda não é concisa o suficiente, caminhou-se para a simulação da segunda rota a ser avaliada, tendo por base uma sequência de precipitações propostas. Considerando tal alternativa de processo, a modelagem e simulação foram realizadas com sucesso. A porcentagem dos sólidos no produto foi de cerca de 14% de AGL e 86% de biossurfactante. Com relação ao estudo dos gastos energéticos, de forma geral, observou-se maior quantidade absoluta de calor associada ao resfriamento (resfriadores que antecedem o primeiro precipitador e o segundo precipitador, - 216,5162 kW) do que ao aquecimento (reator de esterificação, 20,1748 kW). Com as simulações realizadas foi possível verificar que o grau de pureza encontrado em trabalho anterior disponível na literatura pôde ser atingido para produção de biossurfactantes a partir de resíduos do ambiente de biorrefinarias via catálise enzimática, se tornando uma alternativa na obtenção de ésteres de açúcar.

Palavras-chave: Biossurfactantes; Modelagem e Simulação; Esterificação; Lipases; Separação/Purificação do produto; Precipitação.

ABSTRACT

Biosurfactants are amphipathic molecules produced by enzymatic or microbiological routes. Biosynthesis can occur by esterifying sugars with fatty acids, with lipase as the main enzyme that catalyzes the reaction. However, such products are not yet available on the market, which is dominated by synthetic surfactants, derived from non-renewable sources. In view of this, there is a need to propose new production routes with greater economic viability than those already existing. Thus, the work in question proposes to model and simulate a bioprocess for biosurfactant synthesis through enzymatic route. The simulation was performed using equation-oriented software (EMSO). Two possible routes for the production of biosurfactants were evaluated: the first employs the esterification, by immobilized lipase, of Free Fatty Acids (FFA) with xylose, followed by recovery and reuse of the enzymes, and the product separation / purification process using liquid-liquid extraction; a second consideration to the selection / purification of the product by use processes. Regarding the first proposal, in order to simulate the liquid-liquid balance, it was necessary to know the thermodynamic parameters. A solution commonly used to predict thermodynamic phase equilibrium when two liquid phases might be present is the non-random model of two liquids (NRTL). Thus, a specific objective of this work was to train a neural network to predict equilibrium parameters of the NRTL model, and then to obtain estimates of activity coefficients for compounds of interest in this work. An optimal neural configuration was obtained, adequately minimizing errors in training, validation and testing. The simulation of the first route was then carried out at EMSO, using the extractor developed for the separation process. However, there was no convergence since there is still a need for a greater amount of experimental information on the phases formed, which can be used as good initial guesses to the code implemented in the EMSO software. Despite the non-convergence, NRTL-neural modeling is an important methodological contribution to the study of separation of the esterification product via liquid-liquid extraction, which may be better applied in future works. As the separation by extraction is still not concise enough, we proceeded to simulate the second route to be evaluated, based on a proposed precipitation sequence. Considering such a process

alternative, the modeling and simulation were carried out successfully. The percentage of solids in the product was about 14% AGL and 86% biosurfactant. Regarding the study of energy expenditure, in general, there was a greater absolute amount of heat associated with cooling (coolers that precede the first precipitator and the second precipitator, - 216.5162 kW) than heating (esterification reactor, 20.1748 kW). With the simulations carried out it was possible to verify that the degree of purity found in previous work available in the literature could be reached for the production of biosurfactants from residues of the biorefinery environment via enzymatic catalysis, becoming an alternative in obtaining sugar esters.

Keywords: Biosurfactants; Modeling and Simulation; Esterification; Lipases; Separation / Purification of the product; Precipitation.

Sumário

1	Introdução	9
2	Revisão Bibliográfica	12
2.1	Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS)	12
2.2	Xilose	14
2.3	Biossurfactantes	15
2.4	Esterificação de Ácidos Graxos com Açúcares	16
2.5	Solvente Orgânico	18
2.6	Imobilização da Lipase	18
2.7	Processo de purificação e emprego do modelo NRTL	19
2.8	Redes Neurais Artificiais (Artificial Neural Network – ANN)	21
2.9	Purificação dos ésteres de açúcares por precipitação	23
3	Objetivos	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivos Específicos	26
4	Material e Métodos	27
4.1	Previsão dos parâmetros termodinâmicos	27
4.2	Modelagem dos Equipamentos	29
4.2.1	Misturador	29
4.2.2	Reator de Esterificação	30
4.2.3	Filtro	31
4.2.4	Aquecedor/Resfriador	33
4.2.5	Divisor	33
4.2.6	Bomba	34
4.2.7	Extrator	35
4.3	Simulação do Processo	36

5	Resultados e Discussão	38
5.1	Obtenção dos parâmetros do modelo NRTL por redes neurais	38
5.2	Simulação do Processo (Rota I)	43
5.3	Simulação do processo (Rota II)	43
5.4	Estudo sobre possíveis reciclos	57
6	Conclusões	59
7	Sugestões para atividades futuras	60
8	Referências	61
9	Anexo I	67
10	Anexo II	69
11	Apêndice I	75
12	Apêndice II	80

Lista de Figuras

Figura 1.1: Produção e estimativa do cenário da soja de 2016 a 2030. Fonte: ABIOVE (2018).....	10
Figura 2.4.1: Exemplo genérico da reação de esterificação.....	17
Figura 2.6.1: Organização molecular de um surfactante. Fonte: Felipe e Dias (2016).....	19
Figura 2.8.1: Esquema gráfico de uma rede neural. Fonte: Haykin (2008).	21
Figura 5.1.1: Estrutura da rede neural, capturado no Matllab.	38
Figura 5.1.2: Comparação entre os erros de treinamento, validação e teste para a rede treinada que apresentou over-fitting.....	39
Figura 5.1.3: Média global dos erros para outros 4 exemplos (a), (b), (c) e (d) de redes treinadas.....	40
Figura 5.1.4: Comparação entre os erros de treinamento, validação e teste da rede empregada na previsão dos parâmetros.....	41
Figura 5.3.1: Fração de éster/AGL na corrente final do processo em função da conversão do reator.	57
Figura 11.1: Representação da primeira etapa das rotas I e II sugeridas para produção de biossurfactantes..	75
Figura 11.2: Representação da segunda etapa das rotas I e II sugerida para produção de biossurfactantes.	76
Figura 11.3: Representação da última etapa da rota I sugerida para produção de biossurfactantes.	77
Figura 11.4: Representação da terceira etapa da rota II sugerida para produção de biossurfactantes.	78
Figura 11.5: Representação da última etapa da rota II sugerida para produção de biossurfactantes.	79

Lista de Tabelas

Tabela 2.1.1: Composição do DDOS com dados de Gunawan et al. (2008) e Hirota et al. (2003).....	13
Tabela 2.1.2: Composição de Ácidos Graxos presentes no Óleo de Soja. Fonte: Ramos et al. (2009).....	13
Tabela 2.8.1: Funções de ativação comuns. Fonte: Adaptado de (Haykin, 2008).	22
Tabela 2.9.1: Solubilidade da Sacarose em sistema água-etanol a 25 °C. Fonte: Meade & Chen (1977).	24
Tabela 2.9.2: Dados de Solubilidade de Ésteres em Água a 25 °C.	24
Tabela 2.9.3: Solubilidade de diferentes Ácidos graxos em Água a 20 °C. Fonte: Bonassoli, 2016.....	25
Tabela 4.2.1: Componentes empregados no trabalho.	29
Tabela 5.1.1: Parâmetros do modelo NRTL obtidos a partir da rede treinada.	42
Tabela 5.3.1: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 1).	44
Tabela 5.3.2: Resultados para Corrente 8.	45
Tabela 5.3.3: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 2).	46
Tabela 5.3.4: Resultados para Correntes 9 e 14.	47
Tabela 5.3.5: Resultados para Correntes 11 e 12.	48
Tabela 5.3.6: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 3).	50
Tabela 5.3.7: Resultados para Corrente 17.....	51
Tabela 5.3.8: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 4).	52
Tabela 5.3.9: Resultados para Correntes 23 e 28.	53
Tabela 5.3.10: Resultados para Corrente 30 (Saída do produto final).	55
Tabela 5.3.11: Gastos Energéticos do processo simulado.	56
Tabela 9.1: Lista de descritores empregados nos treinamentos das redes conforme seus nomes na língua inglesa.	67
Tabela 10.1: Valores de aij e aji empregados. Adaptado de: Gebreyohannes et al. (2014).	69
Tabela 10.2: Lista das siglas dos componentes empregados, conforme seus em inglês. Adaptado de Gebreyohannes et al. (2014).	72

1 Introdução

Os biossurfactantes são moléculas anfipáticas, ou seja, são constituídas por regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. Possuem diversas propriedades, entre elas: redução da tensão superficial, emulsificação, desmemulsificação, redução de viscosidade de líquidos, separação, umedecimento, solubilização e inibição de corrosão. Bioatividade específica, baixa toxicidade e poder de biodegradação são algumas características que refletem seu emprego nas diversas áreas da indústria e em seu valor de comercialização (Colla & Costa, 2003). Entretanto, os biossurfactantes ainda perdem mercado quando comparados aos surfactantes sintéticos visto o custo de produção (Li *et al.*, 2011). Esta perspectiva leva à necessidade de novas rotas de produção a fim de diminuir os custos de obtenção e levar o produto à competitividade comercial.

No processo de implementação de novas rotas produtivas, a engenharia química utiliza a simulação computacional como uma ferramenta necessária à redução de custos na pesquisa e desenvolvimento. Isso ocorre porque a simulação descarta processos inviáveis antes que os mesmos sejam testados.

Impulsionados pelo provável futuro esgotamento de combustíveis não-renováveis, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de processos no ambiente de biorrefinarias destacam-se de forma crescente no cenário nacional. Contudo, são diversos os desafios tecnológicos a serem alcançados dentro desse ambiente. Uma solução sustentável e comumente empregada na indústria relaciona-se com o reuso de resíduos de outros processos (Grasel *et al.*, 2017).

No processo de refino dos óleos vegetais que podem ser usados na produção de biodiesel, especificamente no caso da soja, há formação de um subproduto denominado destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) que é gerado no processo de desodorização e corresponde de 0,10 a 0,15% da produção do óleo (Haully *et al.*, 2000).

Observando a Figura 1.1 percebe-se que em 2018 a produção de óleo de soja refinado chegou a 8,7 milhões de toneladas, o que corresponde a uma média de 10.875 toneladas de DDOS por ano. Avaliando os anos seguintes, essa produção tende a aumentar, chegando a dobrar entre os anos de 2025 e 2030. O DDOS possui valor comercial pela presença de tocoferóis, ácidos graxos e

esteróis. Sua composição é complexa e depende do processo de refino aplicado (Benites, 2008). Ele é um possível reagente a ser empregado na obtenção de ésteres graxos de açúcares, nomeados biossurfactantes.

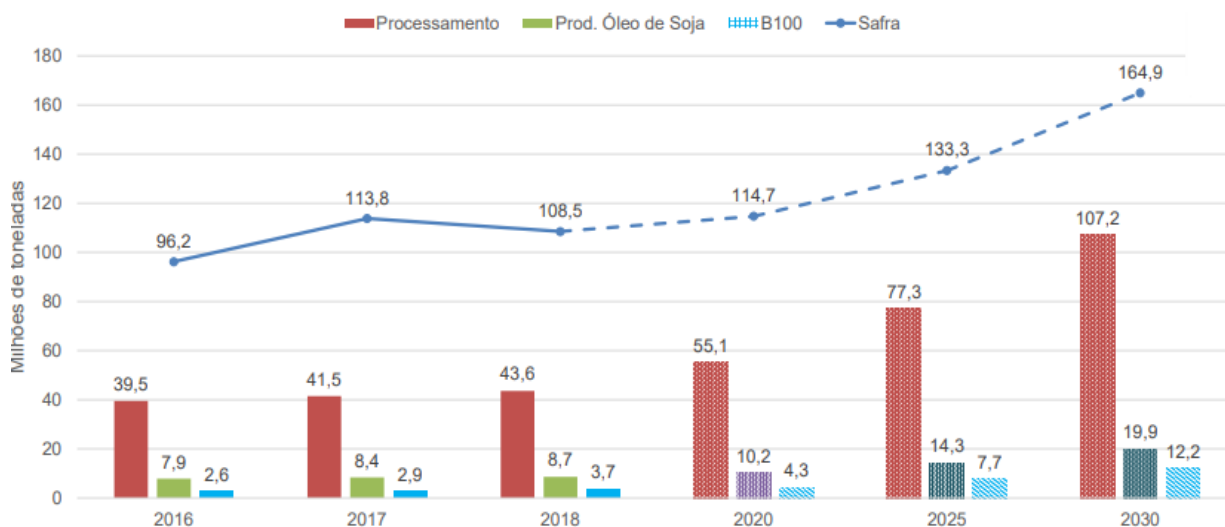


Figura 2.1.1: Produção e estimativa do cenário da soja de 2016 a 2030. Fonte: ABIOVE (2018).

Incorporada às biorefinarias, outro material importante que pode ser empregado na produção de biossurfactantes corresponde aos resíduos de processos envolvendo biomassa como o bagaço da cana-de-açúcar, palha de milho, palha de arroz, casca de aveia, entre outros. Essas biomassas são convertidas em xilose que é um açúcar empregado na produção de ésteres de açúcares.

Levando em conta o possível reaproveitamento de resíduos e a integração e desenvolvimento de um novo possível processo no ambiente de biorrefinarias, este Mestrado teve como objetivo modelar e simular a produção de biossurfactantes via biocatálise heterogênea, usando lipases imobilizadas, a fim de verificar o comportamento de rotas de produção em desenvolvimento.

O trabalho foi desenvolvido no ambiente EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*). O EMSO é um ambiente para modelar e simular processos dinâmicos ou estacionários, entre outras coisas. Além de ser um software gratuito, possui bibliotecas de modelos, sendo assim possível desenvolver novos processos.

Dentro da análise das possíveis rotas, encontra-se uma alternativa para o processo de purificação do produto por meio da extração líquido-líquido. Para tanto, há necessidade de conhecer parâmetros termodinâmicos de equilíbrio das substâncias envolvidas no mesmo. Como algumas delas não são, ainda, amplamente pesquisadas, o presente trabalho utilizou redes neurais artificiais para prever algumas propriedades, conforme conceitualizado em Gebreyohannes *et al.* (2014). Outra alternativa para o processo de purificação do produto é a separação por precipitação, conforme proposto por Wagner *et al.* (1991).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS)

O destilado da desodorização do óleo de soja é um subproduto originado da última etapa do refino. A destilação normalmente é conduzida com injeção direta de vapor com objetivo de remover substâncias que dão ao óleo aroma e sabor indesejáveis, entre elas, esteróis, hidrocarbonetos, tocoferóis e ácidos graxos (Moraes, 2003). De forma a remover tais compostos, injeta-se vapor direto ou nitrogênio superaquecido entre 220 a 260 °C. Essa temperatura varia de acordo com a qualidade do óleo e dos desodorizantes no processo. Assim, os compostos voláteis passam por condensadores e são coletados dando origem ao DDOS (Sherazi *et al.*, 2016).

Em geral, o DDOS é tratado como um resíduo proveniente da produção de óleo de soja e pode trazer consequências negativas se descartado, sem um pré-tratamento, no meio ambiente (Cruz *et al.*, 2015).

Apesar do rico valor comercial do tocoferol (vitamina E) presente no DDOS, a grande quantidade de ácidos graxos (entre eles: ácidos oleico, linoleico e palmítico) presentes (3 a 60%) e de triglicerídeos (45 a 55%) impulsiona outras possibilidades de aplicação como matéria prima, incluindo a produção de biossurfactantes (Visioli *et al.*, 2016). Contudo, a composição desta matéria prima é bastante variável e depende do processo de refino empregado (Yin *et al.*, 2014). A Tabela 2.1.1 possui informações sobre a composição do DDOS. Já a Tabela 2.1.2 traz informações sobre os ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Um dos reagentes necessários na produção de biossurfactantes partindo-se do DDOS é o Ácido Graxo Livre (AGL). Assim, além de separar esse reagente, ainda é possível transformar os triglicerídeos e diglicerídeos presentes em AGLs, efetuando a saponificação do DDOS, ou seja, uma reação de hidrólise alcalina obtendo sais de ácidos graxos ou uma hidrólise enzimática do DDOS gerando glicerol e moléculas de ácidos graxos.

Tabela 2.1.1: Composição do DDOS com dados de Gunawan et al. (2008) e Hirota et al. (2003).

Compostos	Composição (%w)	
	Gunawan et al. (2008)	Hirota et al. (2003)
Ácidos graxos livres	45,38 ± 2,13	30,1
Triglicerídeos	18,45 ± 2,20	9,5
Diglicerídeos	4,85 ± 1,21	3,5
Esqualeno	1,83 ± 0,05	-
Ésteres de ácidos graxos livres	3,91 ± 0,39	12,8
Tocoferóis	5,36 ± 0,19	10,3
Hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, pesticidas, herbicidas e fitoesteróis livres.	15,23 ± 0,16	19,3

Tabela 2.1.2: Composição de Ácidos Graxos presentes no Óleo de Soja.

Fonte: Ramos et al. (2009).

Ácido Graxo	Composição (%w)
Palmítico	11,3
Palmitoleico	0,1
Estearico	3,6
Oleico	24,9
Linoleico	53,0
Linolênico	6,1
Araquídico	0,3
Gadoleico	0,3
Erúcico	0,3
Lignocérico	0,1

2.2 Xilose

Os resíduos de processos envolvendo biomassas, como por exemplo o bagaço da cana-de-açúcar, palha de milho, palha de arroz, casca de aveia, entre outros, possuem elevado potencial de conversão em produtos renováveis como na produção de químicos com alto valor comercial agregado (Lavarack *et al.*, 2000). Em específico, é possível obter xilose a partir desses resíduos.

A biomassa lignocelulósica necessita de pré-tratamento que visa desorganizar o complexo lignocelulósico e elevar sua área superficial. Esse processo pode ser químico, físico ou biológico e depende da natureza do material inicial (Cardoso *et al.*, 2012).

Em sequência ao pré-tratamento ocorre a hidrólise. A celulose e a hemicelulose são hidrolisadas e geram diversos produtos. A celulose gera a glicose e já a hemicelulose é quebrada em hexoses (glicose), pentoses (xilose e arabinose), ácido glucorônico e ácido acético (Girisuta *et al.*, 2013).

Por fim, realiza-se o processo de purificação da xilose, separando os ácidos e outras impurezas presentes. Entre os principais métodos citam-se a evaporação, coagulação e precipitação seletiva de impurezas coloidais, separação por membranas e resinas de troca iônica (Cardoso *et al.*, 2012).

O principal produto industrialmente empregado e proveniente da xilose é o xilitol. Ele é um poliálcool de estrutura aberta e composto por cinco carbonos, obtido na forma de um pó cristalino e branco. Sua principal aplicação está na indústria de alimentos visto seu poder adoçante semelhante se comparado ao da sacarose e menor valor calórico (Diogo, 2016). São inúmeros os produtos em que o xilitol é empregado, entre eles balas, doces, confeitos, caramelos, chocolates, gomas de mascar, artigos de higiene bucal, entre outros. O xilitol é produzido química ou biologicamente, sendo que a primeira forma compreende uma hidrogenação catalítica da xilose, enquanto a rota biológica ocorre por via metabólica de leveduras (Isikgor & Becer, 2015).

Referente ao ambiente da biorrefinaria, a xilose se encontra como possível matéria prima na produção do etanol de segunda geração. Esse processo constitui-se no emprego de leveduras a fim de converter o açúcar (em específico,

pentoses), proveniente da hidrólise de resíduos de biomassa, em álcool (Corradini, 2019).

2.3 Biossurfactantes

Os biossurfactantes são moléculas anfipáticas produzidas por rotas enzimáticas ou microbiológicas. Assim como os surfactantes, possuem estruturas anfifílicas, ou seja, uma região da molécula é hidrofílica (polar) enquanto a outra região é hidrofóbica (apolar). A região polar pode ser iônica, não-iônica ou anfotérica, se comportando como ácido ou base, de forma a conter ésteres, hidróxi, carboidratos ou carboxilas. Já a região apolar é, em geral, composta por cadeias de hidrocarbonetos de 10 a 18 carbonos, proteínas ou peptídios (Santos *et al.*, 2016). Essa dualidade gera interfaces com graus de polaridade distintos, trazendo a característica de adsorção da substância (Banat *et al.*, 2000; Marcelino, 2016).

Segundo Sarubbo *et al.* (2006) estão entre suas principais propriedades: redução da tensão superficial, efeito estabilizante, redução da viscosidade, emulsificação e força iônica solubilizante. Logo, o valor comercial se dá em suas variadas aplicações industriais, tais como nas indústrias farmacêutica, alimentícia, têxtil, de cosméticos, de tintas, entre outras (El-Sheshtawy *et al.*, 2015). A indústria que mais emprega biossurfactantes é a petrolífera. Eles são utilizados em dispersão de óleos derramados na natureza, no preparo de combustíveis compostos por álcool e óleo, na limpeza de tanques, entre outros (Silva *et al.*, 2016).

Biossurfactantes possuem como principais vantagens a bioatividade específica, baixa toxicidade, baixa degradação se submetidos a elevados valores de pH e de concentrações de sais, estabilidade térmica, boa biodegradabilidade e solubilidade em meio alcalino (Saravanakumari e Mani, 2010; Díaz *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2016). Entretanto, os surfactantes sintéticos ainda são amplamente empregados visto seu custo de produção em comparação aos biossurfactantes.

A relação custo-benefício na aplicação dos biossurfactantes é valorizada para processos que exigem menor grau de pureza, uma vez que as etapas de

separação e purificação representam cerca de 60% do custo operacional final de produção (Sarubbo *et al.*, 2015). Outro ponto importante que impacta nos custos de produção é a escolha dos reagentes, que podem chegar a 50% dos mesmos (Rufino *et al.*, 2014). Contudo, há diversas possibilidades para emprego de alternativas menos onerosas ao processo, como o DDOS já descrito. Partindo-se de um subproduto ou resíduo (de acordo com cada finalidade empregada) como o DDOS é possível integrar a produção de biossurfactantes dentro de um conceito de biorrefinaria, diminuindo o impacto da matéria prima no custo final de produção do mesmo. O emprego da xilose como reagente também aparece como alternativa para diminuir os custos, uma vez que pode ser obtida a partir de resíduos de biomassa.

O mercado mundial de biossurfactantes movimentou em torno de US\$ 4,35 bilhões de dólares no ano de 2017. A previsão até 2020 é que este mercado chegue a US\$ 7,95 bilhões. Esse crescimento ocorrerá devido ao aumento da demanda por soluções sustentáveis, assim como pela rigidez crescente das legislações atuais ao redor do mundo (Research and Markets, 2019). Entretanto, o mercado encontra dificuldades em seu crescimento pelo ainda elevado custo de produção. Em função disso, projeta-se a necessidade de busca por rotas alternativas a fim de tornar a produção de biossurfactantes competitiva frente ao produto sintético.

2.4 Esterificação de Ácidos Graxos com Açúcares

São diversas as moléculas que condizem com as características de biossurfactantes. Todavia, o presente trabalho tem por objetivo avaliar os ésteres graxos de açúcares e, em específico, éster de xilose.

A principal vantagem evidenciada pela esterificação por catálise enzimática é a suavização das condições de operação do processo, com temperatura e pressão moderadas. Assim, alguns custos operacionais podem ser diminuídos (Hollmann *et al.*, 2009).

O processo de síntese pode ocorrer pela esterificação de açúcares com ácidos graxos (vide Figura 2.4.1), tendo a lipase como principal enzima que catalisa a reação (De Paula *et al.*, 2005).

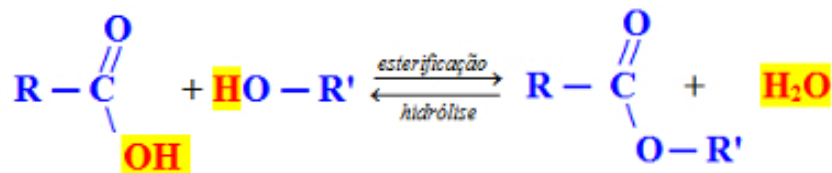


Figura 2.4.1: Exemplo genérico da reação de esterificação.

Lipases fazem parte de um grupo de enzimas hidrolíticas, sendo encontradas em animais ou produzidas a partir da fermentação empregando algumas espécies de microrganismos. Elas são capazes de interagir na interface polar/apolar a fim de catalisar reações de interesterificação, transesterificação e esterificação (Carvalho *et al.*, 2003).

Esterificar de forma direta os açúcares pode ser um impasse frente à baixa solubilidade dos mesmos em meios apolares. A quantidade de água presente na reação interfere na solubilidade dos açúcares em meio orgânico de forma positiva. Entretanto, uma grande quantidade de água também pode afetar a reação, que favorece a hidrólise em detrimento da esterificação, uma vez que aumentando a concentração de água o equilíbrio da reação é deslocado e o sentido de formação dos produtos muda, de acordo com a Figura 2.4.1. É necessário que a concentração de água seja suficientemente baixa a fim de se adequar aos impactos descritos (Affleck *et al.*, 1992). A proporção molar entre os reagentes presentes também influencia a eficiência do processo, interferindo no equilíbrio e na direção reacional (Vescovi, 2016).

2.5 Solvente Orgânico

O solvente empregado na esterificação interfere nas características do produto obtido e também no grau de conversão da reação. Por exemplo, o emprego da piridina como solvente orgânico leva a altas conversões em ésteres de açúcar. Todavia, há empregos de biossurfactantes em indústrias alimentícias, e o uso da piridina torna a aplicação do mesmo em alimentos inviável, visto sua toxicidade (De Paula *et al.*, 2005). É necessário que o solvente empregado se adeque às condições de aplicação do produto.

Em geral, açúcares apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos. Quando empregados solventes que solubilizam açúcares de forma correta, estes podem causar inativação da atividade enzimática de alguns biocatalisadores, inviabilizando a conversão (El Seoud *et al.*, 2007). A escolha do solvente precisa levar em consideração essas informações, minimizando os problemas apresentados. Segundo um estudo de Degn & Zimmermann (2001), piridina, terc-butanol, dimetilformamida e terc-pentanol, em ordem decrescente, apresentaram maior potencial para a solubilização da glicose. Quanto à redução da atividade enzimática para lipase imobilizada CALB (Fração B da lipase produzida pela *Candida antarctica*), os solventes que menos afetaram, em ordem decrescente, foram: hexano, terc-butanol e terc-pentanol. Com base em sua boa solubilidade em glicose e baixa influencia na redução da atividade enzimática, quando comparados os outros compostos citados, o terc-butanol foi escolhido como solvente neste trabalho.

2.6 Imobilização da Lipase

As lipases atuam como biocatalisadores e algumas delas necessitam de situações específicas para serem ativadas. A maior parte das lipases possuem uma “tampa” (*flap* ou *lid*) que em solução hidrofílica cobre o sítio ativo impedindo o contato do mesmo com os reagentes, fazendo com que a enzima esteja inativa (vide Figura 2.6.1). Quando há uma interface com substâncias hidrofóbicas essa “tampa” é submetida a uma modificação conformacional e os sítios ativos são expostos, permitindo que a reação seja catalisada. A essa modificação de conformação da enzima se dá o nome de ativação interfacial (Zorn *et al.*, 2016).

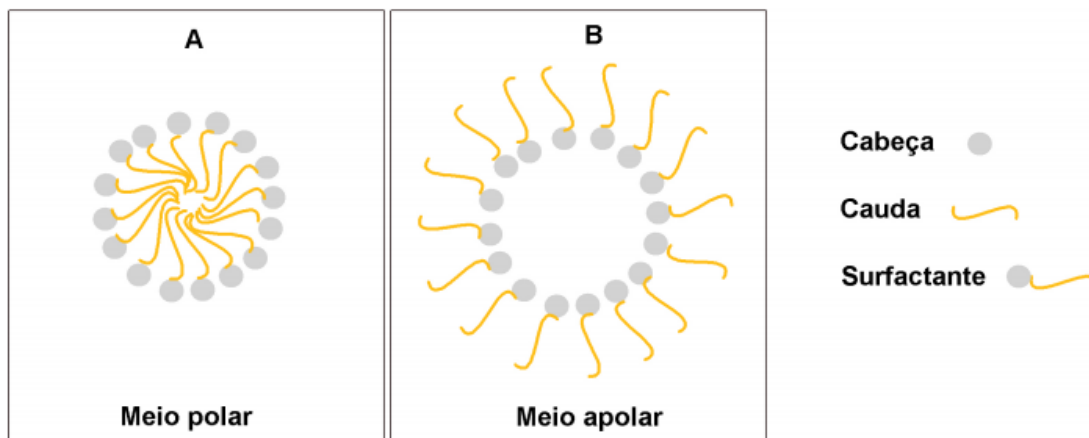


Figura 2.6.1: Organização molecular de um surfactante. Fonte: Felipe e Dias (2016).

A imobilização das enzimas aparece como solução para a conformação estrutural das lipases em ambientes aquosos ou não propícios a elas. Dessa forma, elas se tornam estáveis para catálise tendo seus sítios ativos expostos (Dalla-vecchia *et al.*, 2004). Segundo Zaidan *et al.* (2014), a enzima comercial proveniente da *Candida rugosa* (CRL) obteve maiores velocidades de reação na esterificação de açúcares quando imobilizada em comparação às mesmas condições aplicadas com a enzima livre.

Outra vantagem trazida pela imobilização é a insolubilização da enzima na fase líquida. Dependendo do sistema, facilita a separação e reuso das mesmas por longos períodos, contribuindo para redução dos custos do processo (Dicosimo *et al.*, 2013).

2.7 Processo de purificação e emprego do modelo NRTL

O processo de produção de biossurfactantes consiste em diversas etapas, entre elas a purificação. Como nem toda fração de reagentes é convertida em produto, faz-se necessário separar o mesmo. Além disso, o catalizador empregado também deve ser separado e, uma vez recuperado, pode ser reutilizado no processo.

Uma das possíveis alternativas para a purificação do éster é extração líquido-líquido. Um processo de separação por sequência de extrações líquido-líquido

utilizando diclorometano e água foi aplicado de forma preliminar nos laboratórios de pesquisa do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (para separação do éster do AGL e açúcar remanescentes). Para estudo desse processo é necessário avaliar o equilíbrio entre as substâncias envolvidas. Quando a fase líquida forma uma solução não-ideal, utiliza-se o coeficiente de atividade para descrever essa não idealidade. Existem diversos métodos para previsão dos coeficientes de atividade (γ_i) para sistemas com dois ou mais compostos, entre elas tem-se o modelo NRTL (*Non-random two-liquid model*).

NRTL é um modelo para coeficiente de atividade inspirado na composição local e desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968). Observe a equação 2.7.1.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (2.7.1)$$

Em que,

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}); \quad \tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT} \quad (2.7.2)$$

Sendo $\alpha = 0,2$ (usualmente empregado para ELL, Arlt *et al.* (1986)), é necessário determinar os valores de a_{ij} e a_{ji} para assim encontrar o coeficiente de atividade. Usualmente, estes parâmetros dependem da realização de ajustes a dados experimentais. Contudo, a literatura não reporta dados experimentais para todos os sistemas possíveis, o que dificulta a previsão. Como uma alternativa atraente, é possível empregar redes neurais para prever esses parâmetros, conforme realizado em Gebreyohannes *et al.* (2014), que será descrito com detalhes na metodologia deste trabalho.

2.8 Redes Neurais Artificiais (Artificial Neural Network – ANN)

As redes neurais artificiais ou RNAs são sistemas paralelos construídos por unidades de processamento. Elas se inspiram no mecanismo do cérebro humano para detectar e aprender (Haykin, 2008). São constituídas de modelos computacionais que relacionam variáveis independentes (entradas da rede) a fim de calcular variáveis dependentes (saídas da rede) (Coelho *et al.*, 2007).

Descreve-se como um conjunto de unidades de processamento denominadas neurônios artificiais. Eles são dispostos de forma paralela em uma ou mais camadas. Cada neurônio é interligado por pesos ajustáveis dentro de uma camada (Gorgens *et al.*, 2011).

Como observado na Figura 2.8.1, cada variável independente compõe uma entrada da rede. As entradas são ponderadas por pesos sinápticos ajustáveis e somadas a um conjunto de constantes denominadas por *bias* ou vieses. Essa soma é entrada de uma função de ativação que resulta nas variáveis dependentes, ou seja, nas saídas da rede.

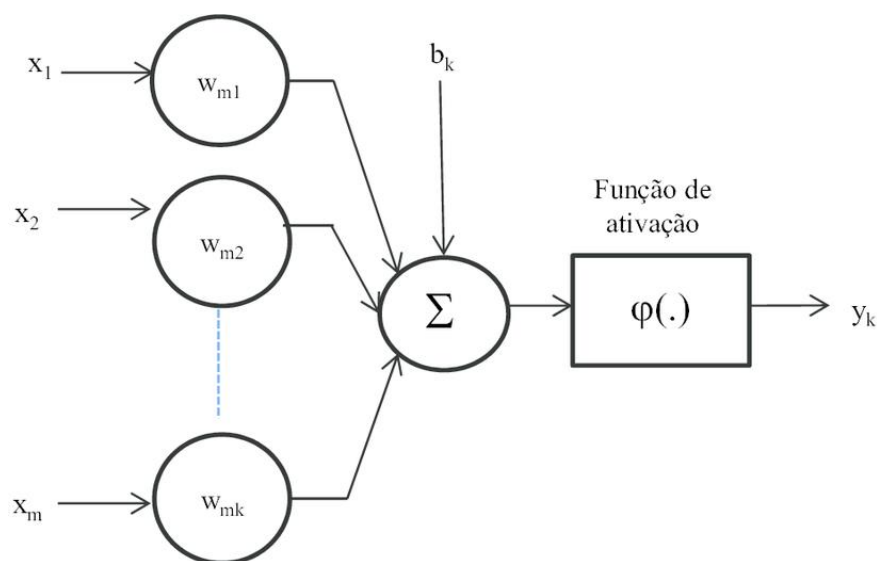


Figura 2.8.1: Esquema gráfico de uma rede neural. Fonte: Haykin (2008).

As funções de ativação mais comumente empregadas encontram-se na Tabela 2.8.1.

Tabela 2.8.1: Funções de ativação comuns. Fonte: Adaptado de (Haykin, 2008).

Nome	Expressão Matemática
Função Degrau Binária (<i>Binary Step Function</i>)	$\begin{cases} f(x)=1, & \text{se } x \geq 0 \\ f(x)=0, & \text{se } x < 0 \end{cases}$
Função Linear	$f(x) = ax, \text{ sendo } a = \text{constante}$
Função Sigmoide	$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$
Tangente Hiperbólica	$f(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$
Função ReLU	$f(x) = \max(0, x)$
Função Leaky ReLU	$\begin{cases} f(x)=ax, & \text{se } x < 0 \\ f(x)=x, & \text{se } x \geq 0 \end{cases}$

As redes neurais observam um conjunto de dados e assim são treinadas, ou seja, tem seus pesos sinápticos adaptados. Logo, faz-se necessário uma etapa de treinamento. Essa etapa tem como critério de convergência o número de iterações ou um erro mínimo na predição dos dados. Ao final, obtém-se um “modelo” capaz de calcular e prever variáveis que não estejam no conjunto de dados utilizados na predição (Haykin, 2008).

Como vantagens das RNA's tem-se a capacidade de adaptação dos pesos aos dados, generalização do conhecimento e tolerância a ruídos. Podem ser aplicadas a um conjunto de dados desconhecido e determinar uma tendência comportamental (Binoti, 2010).

As RNA's, entre tantas outras aplicações, podem ser empregadas para prever parâmetros de equilíbrio termodinâmico, utilizando características dos compostos como entrada para obter as propriedades desejadas, desde que treinadas com um conjunto de dados experimentais.

2.9 Purificação dos ésteres de açúcares por precipitação

Uma outra alternativa (à extração líquido-líquido) para a purificação do produto se daria por processos de precipitação. No processo de separação por precipitação faz-se necessário conhecer como as substâncias se comportam em solução a fim de prever o comportamento de cada uma, uma vez que a concentração de um soluto acima de sua solubilidade causa precipitação do mesmo. A solubilidade é definida como a quantidade de soluto que é capaz de se dissolver em um solvente, dadas condições fixas de pressão e temperatura (Russel, 2008).

Wagner *et al.* em 1991 patenteou uma metodologia de separação e purificação de ésteres de açúcares baseada na precipitação de compostos. Esse método consiste em adicionar substâncias para que o produto de interesse seja purificado.

Para aproximadamente 10g de mistura reacional (éster formado e reagentes não convertidos), adicionam-se 50 mL de etanol a 50 °C. Após 30 minutos há formação de uma fase sólida no sistema. A fase sólida é filtrada e mais 10 mL de etanol a 50 °C são empregados para “lavá-la”. À fase líquida, então, são adicionados 90 mL de água a 25 °C. Após 15 minutos há formação de uma fase sólida que é retirada por centrifugação. Por fim, adicionam-se 10 mL de etil metil cetona (butanona) à fase sólida recuperada e esse sistema é novamente centrifugado. O sólido obtido possui cerca de 84% de éster de açúcar e 16% de AGL (Wagner *et al.*, 1991).

A adição de etanol na primeira fase tem por objetivo remover o açúcar presente em solução (não convertido em éster) por meio da precipitação do mesmo. Como observado na Tabela 2.9.1, a solubilidade da sacarose em um sistema quase totalitário em etanol é muito baixa, fazendo com que grande parte do açúcar precipite.

Tabela 2.9.1: Solubilidade da Sacarose em sistema água-etanol a 25 °C. Fonte: Meade & Chen (1977).

	Solubilidade (gramas de sacarose)	Solubilidade (gramas de sacarose)
Porcentagem de etanol no solvente	A cada 100 g de solução	A cada 100g de solvente
99,44%	0,065g	0,065g

A etapa de adição de água à fase líquida do sistema tem por objetivo precipitar o conjunto éster-AGL da solução. A Tabela 2.9.2 traz valores de solubilidade de ésteres em água.

Tabela 2.9.2: Dados de Solubilidade de Ésteres em Água a 25 °C.

	Solubilidade (g/100g água)				
	Silva (2014)	Smith e Bonner (1950)	Krupatkin e Glagoleva (1970)	Richon e Viillard (1985)	TGSC Information System (2018)
Acetato de Butila	0,5917	0,5928	0,6573	0,6618	0,63
Acetato de Etila	7,1504	-	-	8,123	8,0
Laurato de Sacarose	-	-	-	-	$2,98 \times 10^{-3}$

Vale ressaltar que a solubilidade de ésteres está ligada à sua massa molar, sendo que quanto maior a mesma, menor a solubilidade do éster em água (Russel, 2008).

A Tabela 2.9.3 possui alguns dados de solubilidade para ácidos graxos e, água a 20 °C que também são importantes ao observar o equilíbrio das fases na

separação. Outra informação importante relaciona-se a solubilidade do etil metil cetona em água que, segundo TGSC Information System (2018), é de 22,3 g/100g de água.

Tabela 2.9.3: Solubilidade de diferentes Ácidos graxos em Água a 20 °C.

Fonte: Bonassoli, 2016.

Substância	Solubilidade (g/ 100g)
Ácido palmítico	$7,2 \times 10^{-4}$
Ácido láurico	$5,5 \times 10^{-3}$

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Com a finalidade de agregar valor à subprodutos gerados em biorrefinarias em conjunto ao estudo da produção de biossurfactantes por rota enzimática, o Mestrado em questão visou simular a produção de biossurfactantes a partir do DDOS e da xilose (dois subprodutos da biorrefinaria de biodiesel e etanol). Objetivou-se, também, verificar o comportamento das variáveis do processo ao longo do mesmo e os gastos energéticos.

Dentro da análise das possíveis rotas, encontra-se uma alternativa para o processo de purificação do produto por meio da extração líquido-líquido. Outra alternativa para o processo de purificação do produto é a separação por precipitação.

3.2 Objetivos Específicos

Para que a simulação da alternativa do processo de separação por extrações líquido-líquido fosse possível foi necessário que os parâmetros e condições de equilíbrio termodinâmico estivessem disponíveis. Tratando-se de conjuntos de substâncias com poucas informações na literatura (Éster de xilose, Xilose, Ácidos graxos livres), um objetivo específico deste projeto foi utilizar redes neurais para encontrar os parâmetros e prever os equilíbrios na etapa de separação considerando esta possível rota.

Outro objetivo foi a modelagem dos equipamentos empregados e implementação dos códigos para avaliação de possíveis rotas, uma delas considerando opção de separação por equilíbrio líquido-líquido, e a outra por precipitações.

Por fim, objetivou-se obter uma estimativa inicial de gastos energéticos para o processo.

4 Material e Métodos

O Mestrado teve como foco principal a simulação computacional. Sendo assim, fez-se necessário o emprego de computadores e softwares específicos para a área. Com isso, o principal equipamento utilizado foi o computador processador intel 7700K core I7 4.20 GHZ, 32 GB de memória ram. Ainda, um notebook pessoal processador intel 3210M core I5 2.5 GHZ, 4 GB de memória ram, também foi empregado no projeto.

O principal software empregado foi o EMSO *academic beta version 0.10.9 (Environment for Modeling, Simulation and Optimization)*. Para uso das RNAs na predição de propriedades termodinâmicas utilizou-se o toolbox de RNAs do Matlab R2016a. O Excel 2010 foi empregado na tabulação de todos os dados, tanto os de entrada como de saída da rede treinada.

A primeira rota avaliada neste trabalho engloba a separação/purificação do produto por extração líquido-líquido e é compreendida pelas Figuras 11.1, 11.2 e 11.3 no capítulo de Apêndice I. Já a segunda rota, trata a separação/purificação a partir da precipitação de alguns compostos e é retratada pelas Figuras 11.1, 11.2, 11.4 e 11.5.

4.1 Previsão dos parâmetros termodinâmicos

Gebreyohannes *et al.* (2014) propuseram o emprego da metodologia QSPR (*quantitative structure–property relationship*) utilizando um conjunto de descritores moleculares como variáveis que influenciam o valor de cada parâmetro binário do modelo NRTL. Cada descritor relaciona-se a uma propriedade de determinado composto, sendo possível calcular os parâmetros referentes a cada par de substâncias.

Os autores treinaram os dados experimentais disponíveis e disponibilizaram os pesos da rede neural obtida. Contudo, a rede disponibilizada pelos autores não pode ser reproduzida uma vez que faltam informações como função de ativação, normalização, além de informações conflitantes no número de neurônios na camada oculta.

Assim, neste trabalho, novas redes neurais foram treinadas a partir dos dados de equilíbrio encontrados em Gebreyohannes *et al.* (2014), ou seja, seus pesos foram ajustados a fim de aproximar os parâmetros de interação binária do modelo NRTL para que os coeficientes de atividade, referentes aos processos de separação (equilíbrio líquido-líquido), sejam encontrados (de acordo com cada sistema). Primeiramente o EMSO emprega os parâmetros do modelo NRTL para calcular o coeficiente de atividade e, com essa informação, calcula os coeficientes de fugacidade em sua metodologia interna, fornecendo, ao usuário final, somente este coeficiente. Mais especificamente, foram treinadas redes neurais artificiais com os dados de 30 descritores (vide Capítulo 9 de Anexo I) obtidos na base Mole db[®] e dados experimentais dos parâmetros binários de Gebreyohannes *et al.* (2014). A entrada da rede foi a subtração de cada um dos 30 descritores do componente *i* pelos descritores do componente *j*, sendo que o inverso também ocorreu (para determinação de a_{ij} ou a_{ji} , respectivamente).

O treinamento foi efetuado utilizando Matlab[®] 2016a e o toolbox de redes neurais. Obteve-se uma rede neural em formato de algoritmo que tem como entrada a subtração dos 30 descritores e como saída a_{ij} ou a_{ji} . Vale ressaltar que a saída contém uma única variável, e o que diferencia a_{ij} de a_{ji} é a ordem de subtração dos componentes de entrada da rede.

Descritores são valores numéricos que representam características das moléculas. São divididos em descritores constitucionais, topológicos, índices de conectividade, índices de informação, autocorrelações 2D, descritores de autovalores de carga, índices baseados em autovalor, descritores geométricos, descritores WHIM (*Weighted Holistic Invariant Molecular*), descritores GETAWAY (*GEometry, Topology, and Atom-Weights Assembly*), grupo funcional, fragmentos centrados em átomos, propriedades moleculares. Citam-se alguns exemplos como índice de informação centralizado radial, soma das distâncias geométricas entre O..O, número de átomos aceitadores de ligações H (N, O, F), etc.

Com a rede neural treinada, previu-se os parâmetros para conjuntos de componentes com estruturas dos compostos envolvidos na produção de biossurfactantes (Água, Diclorometano, Pentose, Ácido 9-octadecenóico, Éster de ácidos graxos com grupo furano).

4.2 Modelagem dos Equipamentos

Para que a simulação do processo seja possível, faz-se necessária a modelagem de cada equipamento, assim como especificar as condições de operação e as considerações empregadas nos modelos. Serão apresentadas as principais equações nos quais os modelos se baseiam. A Tabela 4.2.1 possui os componentes empregados ao longo dos processos de modelagem e simulação.

Tabela 4.2.1: Componentes empregados no trabalho.

Componentes na fase líquida	Componentes na fase sólida
Xilose	Lipase Imobilizada
Ácido Oleico	Xilose
Éster de Xilose	Ácido Oleico
Terc-butanol	Éster de Xilose
Etanol	-
Água	-
Etil Metil Cetona	-

4.2.1 Misturador

Os misturados empregados neste trabalho foram assumidos como estáticos e adiabáticos. Esse equipamento possui duas entradas e uma saída e considera-se a fase sólida e líquida. Logo, cada um dos balanços acontece para ambas as fases.

“Balanço molar global”

$$Inlet1.F + Inlet2.F = Outlet.F \quad (4.2.1.1)$$

Onde,

Inlet1.F: Vazão molar da corrente da entrada 1 do equipamento;

Inlet2.F: Vazão molar da corrente da entrada 2 do equipamento;

Outlet.F: Vazão molar da corrente de saída do equipamento.

“Balanço molar por componente”

$$Inlet1.F * Inlet1.z + Inlet2.F * Inlet2.z = Outlet.F * Outlet.z \quad (4.2.1.2)$$

Inlet1.z: Composição molar da corrente da entrada 1 do equipamento;

Inlet2.z: Composição molar da corrente da entrada 2 do equipamento;

Outlet.z: Composição molar da corrente de saída do equipamento.

“Consideração para pressão”

$$Outlet.P = \min([Inlet1.P, Inlet2.P]) \quad (4.2.1.3)$$

Outlet.P: Pressão da corrente de saída do equipamento;

Inlet1.P: Pressão da corrente da entrada 1 do equipamento;

Inlet2.P: Pressão da corrente da entrada 2 do equipamento;

“Balanço de energia”

$$Outlet.F * Outlet.h = Inlet1.F * Inlet1.h + Inlet2.F * Inlet2.h \quad (4.2.1.4)$$

Outlet.h: Entalpia da corrente de saída do equipamento;

Inlet1.h: Entalpia da corrente da entrada 1 do equipamento;

Inlet2.h: Entalpia da corrente da entrada 2 do equipamento.

4.2.2 Reator de Esterificação

Assumiu-se o reator como estequiométrico e em estado estacionário, podendo-se especificar a conversão com base no reagente limitante da reação. Esse equipamento possui uma única entrada e uma saída. Considera-se a fase sólida e líquida, logo cada um dos balanços acontece para ambas as fases.

“Velocidade de reação”

$$r = stoic * conv * z(limit) \quad (4.2.2.1)$$

r: Avanço da reação;

stoic: Matriz de coeficientes estequiométricos das reações;

conv: Conversão da reação;

$z(\text{limit})$: fração molar do reagente limitante de cada reação.

“Balanço molar por componente”

$$\text{Outlet}.F * \text{Outlet}.z = \text{Inlet}.F * \text{Inlet}.z + F * r \quad (4.2.2.2)$$

F: Vazão molar total de entrada do equipamento.

“Balanço de energia”

$$\text{Outlet}.F * \text{Outlet}.h = \text{Inlet}.F * \text{Inlet}.h + Q - F * \text{sum}(h_R * \text{conv} * z(\text{limit})) \quad (4.2.2.3)$$

Q: Calor retirado do reator para que o mesmo mantenha a temperatura;

h_R : Entalpia de reação;

“Pressão do reator”

$$\text{Inlet}.P = \text{Outlet}.P \quad (4.2.2.4)$$

4.2.3 Filtro

A filtragem empregada separa os sólidos presentes da fase líquida em estado estacionário e de forma adiabática. Esse equipamento possui uma única entrada e duas saídas, sendo uma com maior concentração de sólidos e outra de líquidos. Considera-se a fase sólida e líquida, logo cada um dos balanços acontece para ambas as fases.

“Balanço molar global”

$$\text{Inlet}.F = \text{OutletS}.F + \text{OutletL}.F \quad (4.2.3.1)$$

OutletS.F: Vazão molar de saída de sólidos do equipamento;

OutletL.F: Vazão molar de saída de líquidos do equipamento;

“Eficiência da separação de líquido”

$$\text{OutletL}.Fluid.Fw = \text{Inlet}.Fluid.Fw * \text{frac_liq} \quad (4.2.3.2)$$

OutletL.Fluid.Fw: Vazão mássica do fluido na corrente de saída dos líquidos;

Inlet.Fluid.Fw: Vazão mássica do fluido na corrente de entrada do equipamento;

frac_liq: Fração de líquidos da entrada que sai na corrente de líquidos.

“Eficiência da separação de sólido”

$$OutletS.Solid.Fw = Inlet.Solid.Fw * frac_sol \quad (4.2.3.3)$$

OutletS.Solid.Fw: Vazão mássica de sólidos na saída de sólidos do equipamento;

Inlet.Solid.Fw: Vazão mássica de sólidos na entrada do equipamento.

“Umidade na corrente de sólidos”

$$humidity = \frac{OutletS.Fluid.Fw}{OutletS.Total.Fw}; \quad (4.2.3.4)$$

humidity: Fração de líquidos na saída de sólidos do equipamento;

“Impurezas na corrente de líquidos”

$$OutletL.Solid.Fw = impurity * (OutletL.Total.Fw) \quad (4.2.3.5)$$

OutletL.Solid.Fw: Vazão mássica de sólidos na saída de líquidos do equipamento;

Impurity: Fração de sólidos na saída de líquidos do equipamento;

OutletL.Total.Fw: Vazão mássica total da saída de líquidos do equipamento.

“Equilíbrio térmico”

$$OutletS.T = Inlet.T \quad (4.2.3.6)$$

$$OutletL.T = Inlet.T \quad (4.2.3.7)$$

T: Temperatura.

“Equilíbrio mecânico”

$$OutletS.P = Inlet.P \quad (4.2.3.8)$$

$$OutletL.P = Inlet.P \quad (4.2.3.9)$$

“Entalpia das correntes”

$$OutletS.h = Inlet.h \quad (4.2.3.10)$$

$$OutletL.h = Inlet.h \quad (4.2.3.11)$$

4.2.4 Aquecedor/Resfriador

O aquecedor e resfriador foram empregados para aquecer ou resfriar a corrente de processo em estado estacionário e não havendo perda de calor para o ambiente. Esses equipamentos possuem uma única entrada e saída, sem alteração da massa da corrente. Considera-se a fase sólida e líquida, logo cada um dos balanços acontece para ambas as fases.

“Balanço molar”

$$Inlet.F = Outlet.F \quad (4.2.4.1)$$

“Composição”

$$Outlet.z = Inlet.z \quad (4.2.4.2)$$

“Delta de pressão”

$$Outlet.P = Inlet.P - Pdrop \quad (4.2.4.3)$$

Pdrop: Perda de carga no trocador de calor.

“Calor trocado”

$$Q = U * A * lmtd \quad (4.2.4.4)$$

$$lmtd = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (4.2.4.5)$$

Q: Calor trocado no equipamento;

U: Coeficiente global de troca térmica;

A: Área de troca térmica;

lmtd: Diferença de temperatura média logarítmica.

4.2.5 Divisor

Os separadores empregados neste trabalho foram assumidos como estáticos e adiabáticos. Esse equipamento possui uma única entrada e duas saídas. Considera-se a fase sólida e líquida, logo cada um dos balanços acontece para ambas as fases.

“Balanço molar global”

$$Inlet.F = Outlet1.F + Outlet2.F \quad (4.2.5.1)$$

“Balanço molar por componente”

$$Inlet.F * Inlet.z = Outlet1.F * Outlet1.z + Outlet2.F * Outlet2.z \quad (4.2.5.2)$$

“Consideração para pressão”

$$Outlet1.P = Inlet.P \quad (4.2.5.3)$$

$$Outlet2.P = Inlet.P \quad (4.2.5.4)$$

“Balanço de energia”

$$Outlet1.F * Outlet1.h + Outlet2.F * Outlet2.h = Inlet.F * Inlet.h \quad (4.2.5.5)$$

4.2.6 Bomba

A bomba funciona em estado estacionário com objetivo corrigir determinada perda de carga. O equipamento possui uma única entrada e única saída. Não há troca de calor com o ambiente e, novamente, todos os balanços ocorrem para fase líquida e sólida.

“Balanço molar para fase líquida”

$$Inlet.Fluid.F = Outlet.Fluid.F; \quad (4.2.6.1)$$

“Balanço molar para fase sólida”

$$Inlet.Solid.F = Outlet.Solid.F; \quad (4.2.6.2)$$

“Fração molar para fase líquida”

$$Outlet.Fluid.z = Inlet.Fluid.z; \quad (4.2.6.3)$$

“Fração molar para fase sólida”

$$Outlet.Solid.z = Inlet.Solid.z; \quad (4.2.6.4)$$

“Perda de carga”

$$Outlet.P = Inlet.P + PIn; \quad (4.2.6.5)$$

P_{In} : Delta de pressão.

“Balanço de energia”

$$Inlet_p.W = Inlet.Fluid.F * (Outlet.Fluid.h - Inlet.Fluid.h) + Inlet.Solid.F * (Outlet.Solid.h - Inlet.Solid.h); \quad (4.2.6.6)$$

“Trabalho”

$$Inlet_p.W = (Inlet.Fluid.Fw + Inlet.Solid.Fw) * P_{In} / n / density; \quad (4.2.6.7)$$

n : eficiência da bomba.

4.2.7 Extrator

O extrator funciona em estado estacionário com objetivo de separar duas fases líquidas. O equipamento possui uma única entrada e duas saídas (uma para fase orgânica e outra para fase aquosa). Não há troca de calor com o ambiente e, novamente, todos os balanços ocorrem para fase líquida e sólida.

“Balanço molar global”

$$Inlet.F = Outlet1.F + Outlet2.F \quad (4.2.7.1)$$

“Fração da fase orgânica”

$$x_{op} = Outlet1.Fluid.z \quad (4.2.7.2)$$

x_{op} : Fração de líquidos na fase orgânica.

“Fração da fase aquosa”

$$x_{wp} = Outlet2.Fluid.z \quad (4.2.7.3)$$

x_{wp} : Fração de líquidos na fase aquosa.

“Balanço molar por componentes”

$$Inlet.z * Inlet.F = x_{op} * Outlet.F + x_{wp} * Outlet2.F \quad (4.2.7.4)$$

“Condição de equilíbrio líquido-líquido”

$$x_{op} * PP.LiquidFugacityCoefficient(T, P, x_{op}) = x_{wp} * PP.LiquidFugacityCoefficient(T, P, x_{wp}) \quad (4.2.7.5)$$

PP.LiquidFugacityCoefficient : *Plugin* que calcula o coeficiente de fugacidade do líquido a partir de dados de entrada (Temperatura, Pressão e composição);

“Equilíbrio mecânico”

$$Outlet1.P = Inlet.P \quad (4.2.7.6)$$

$$Outlet2.P = Inlet.P \quad (4.2.7.7)$$

“Balanço de energia”

$$Outlet1.F * Outlet1.h + Outlet2.F * Outlet2.h = Inlet.F * Inlet.h + Q \quad (4.2.7.8)$$

“Somatório das fases”

$$sum(x_{op}) = sum(x_{wp}) \quad (4.2.7.9)$$

4.3 Simulação do Processo

A simulação do processo ocorre de forma a aproximar as condições de operação de um determinado esquema operacional e verificar o comportamento de algumas variáveis. Desse modo, empregou-se o software EMSO para resolução do conjunto de equações que descrevem o processo baseadas na modelagem realizada com o principal equacionamento exposto no capítulo 4.2.

Este trabalho não engloba a simulação do pré-tratamento do DDOS na obtenção dos AGL's e também o pré-tratamento dos resíduos de processos com biomassa para geração da xilose. Logo, são consideradas fontes diretas de xilose e AGL. Também são consideradas como fontes diretas o terc-butanol (solvente orgânico), a lipase imobilizada (biocatalisador), o diclorometano (empregado nas extrações líquido-líquido), etanol, água e etil metil cetona (empregados na alternativa de separação por precipitações).

Entre os equipamentos simulados tem-se misturadores, reator de esterificação, filtro, separador de correntes, aquecedores, resfriadores,

extratores e tanques de precipitação. Os equipamentos foram trazidos e adaptados da biorrefinaria (que vem sendo desenvolvida no Grupo de Pesquisa LaDABio) a fim de padronizar o presente trabalho. Já o extrator precisou ser desenvolvido desde a etapa inicial, para o específico problema. Um *flowsheet* foi criado e adequou-se o número de equipamentos para que todas as correntes fossem conectadas corretamente.

5 Resultados e Discussão

Os resultados serão apresentados em subitens para facilitar a organização de cada etapa efetuada ao longo do mestrado.

5.1 Obtenção dos parâmetros do modelo NRTL por redes neurais

Os dados utilizados para treinamento da rede neural (vide Capítulo 10 de Anexo II) foram separados em três diferentes grupos: treinamento (70%), teste (15%) e validação (15%). Dados de treinamento foram utilizados para que a rede aprendesse o comportamento dos mesmos. No caso dos dados de teste o software os empregou como critério de parada. E, por último, os dados de validação fazem com que a rede tenha capacidade de generalização. Portanto, para obter uma rede satisfatória, faz-se necessário observar erros de mesma ordem para os três grupos.

A rede treinada possui 60 neurônios na camada escondida e foi treinada utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Ele, em geral, requer mais memória da máquina, mas menos tempo para convergir. O treinamento para quando não há mais melhora na generalização, ou seja, quando o erro quadrático médio dos dados de validação não apresenta diminuição. A estrutura da rede é observada a partir da Figura 5.1.1.

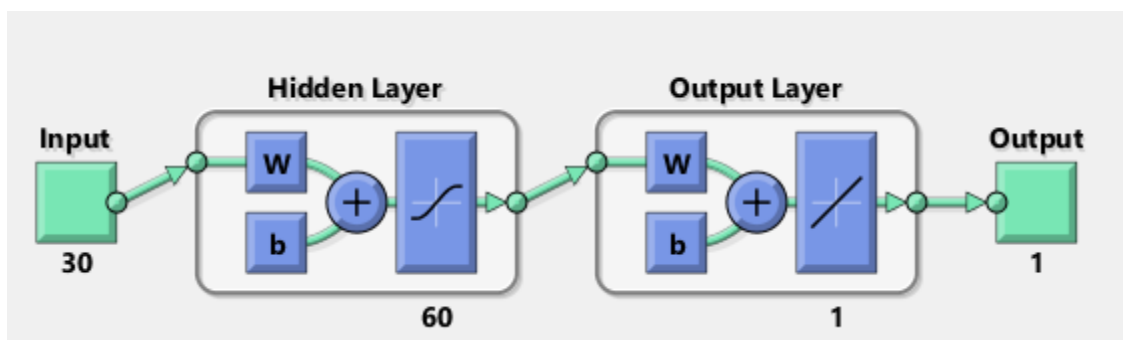


Figura 5.1.1: Estrutura da rede neural, capturado no Matllab.

O treinamento foi efetuado por inúmeras vezes a fim de obter melhores respostas, uma vez que é necessário que os erros (treinamento, teste e validação) tenham a mesma ordem. Quando as respostas continham médias de erros consistentes entre si, a rede era armazenada para futura utilização. Por fim escolheu-se a melhor entre elas.

Em muitos casos a rede treinada ajustava muito bem os dados de treinamento, levando este erro a quase zero, mas não era capaz de generalizar (erro de validação consideravelmente maior que de treinamento). Esse fenômeno é chamado de super-aprendizado ou *over-fitting*. Observe na Figura 5.1.2 uma rede obtida que se encaixa no caso de *over-fitting*. O eixo x representa o dado experimental (a_{ij} ou a_{ji}) enquanto o eixo y apresenta a saída da rede treinada. Ela contém gráficos das saídas da rede em função dos resultados experimentais para cada conjunto, sendo possível comparar os erros dos grupos. O resultado 100% correto seria uma reta com angulação de 45° no primeiro quadrante, entretanto a rede não acerta completamente e o valor de R indica esses desvios da idealidade.

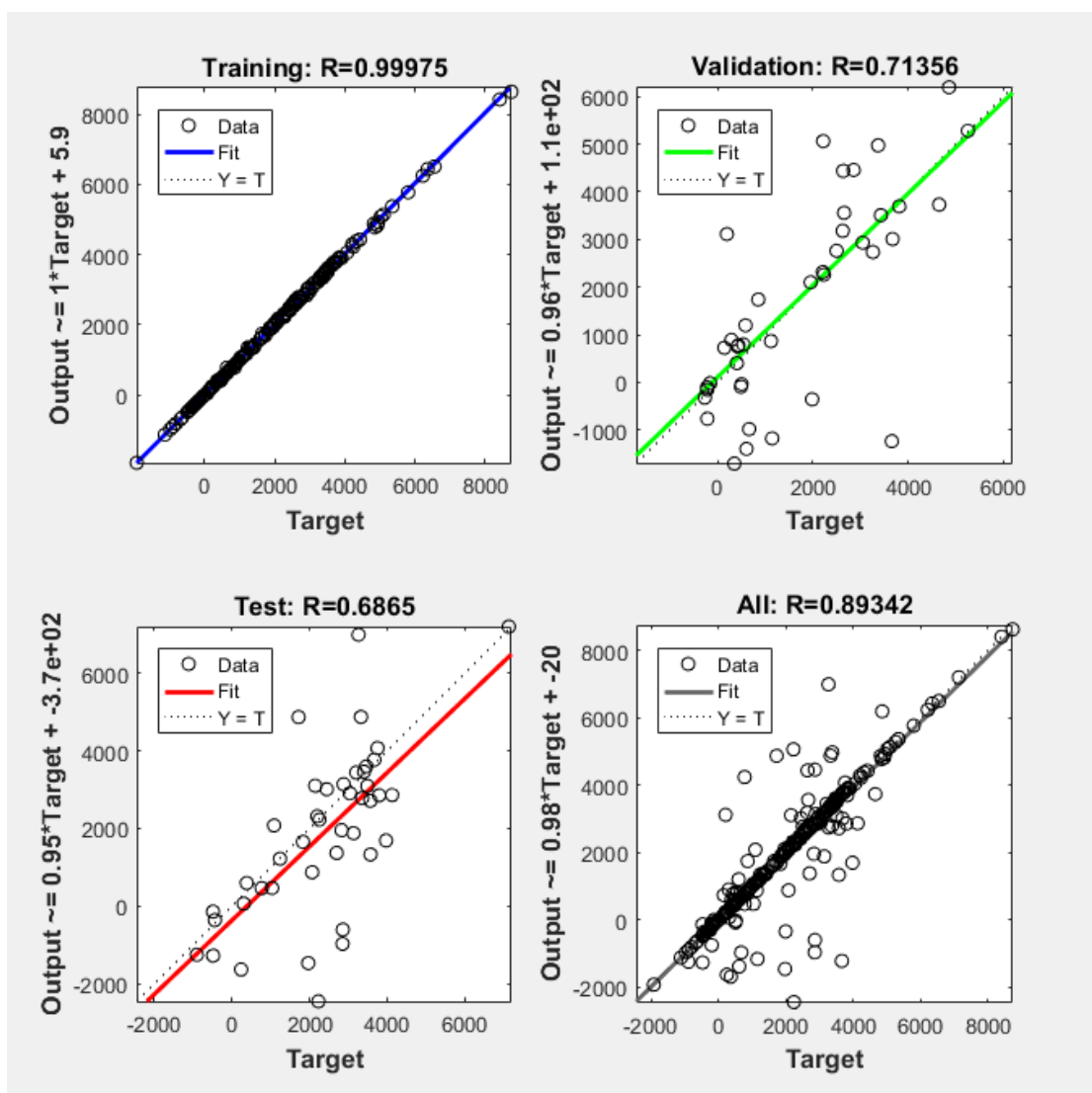


Figura 5.1.2: Comparação entre os erros de treinamento, validação e teste para a rede treinada que apresentou *over-fitting*.

Como é possível perceber na Figura 5.1.2, o valor de R para o ajuste da curva dos dados de treinamento é quase 1, indicando que este foi realizado corretamente e seu erro é praticamente nulo. Entretanto, verifica-se para dados de teste e validação um valor de R distante em relação ao treinamento. Isso indica que esta rede não será capaz de prever com precisão dados fora do conjunto treinado.

A Figura 5.1.3 (a), (b), (c) e (d) é um conjunto com outros exemplos de redes obtidas e não empregadas no presente trabalho. Apenas são apresentados os erros totais, levando em consideração todos os grupos de dados (treinamento, teste e validação). Nenhum dos 4 casos apresentaram *over-fitting*.

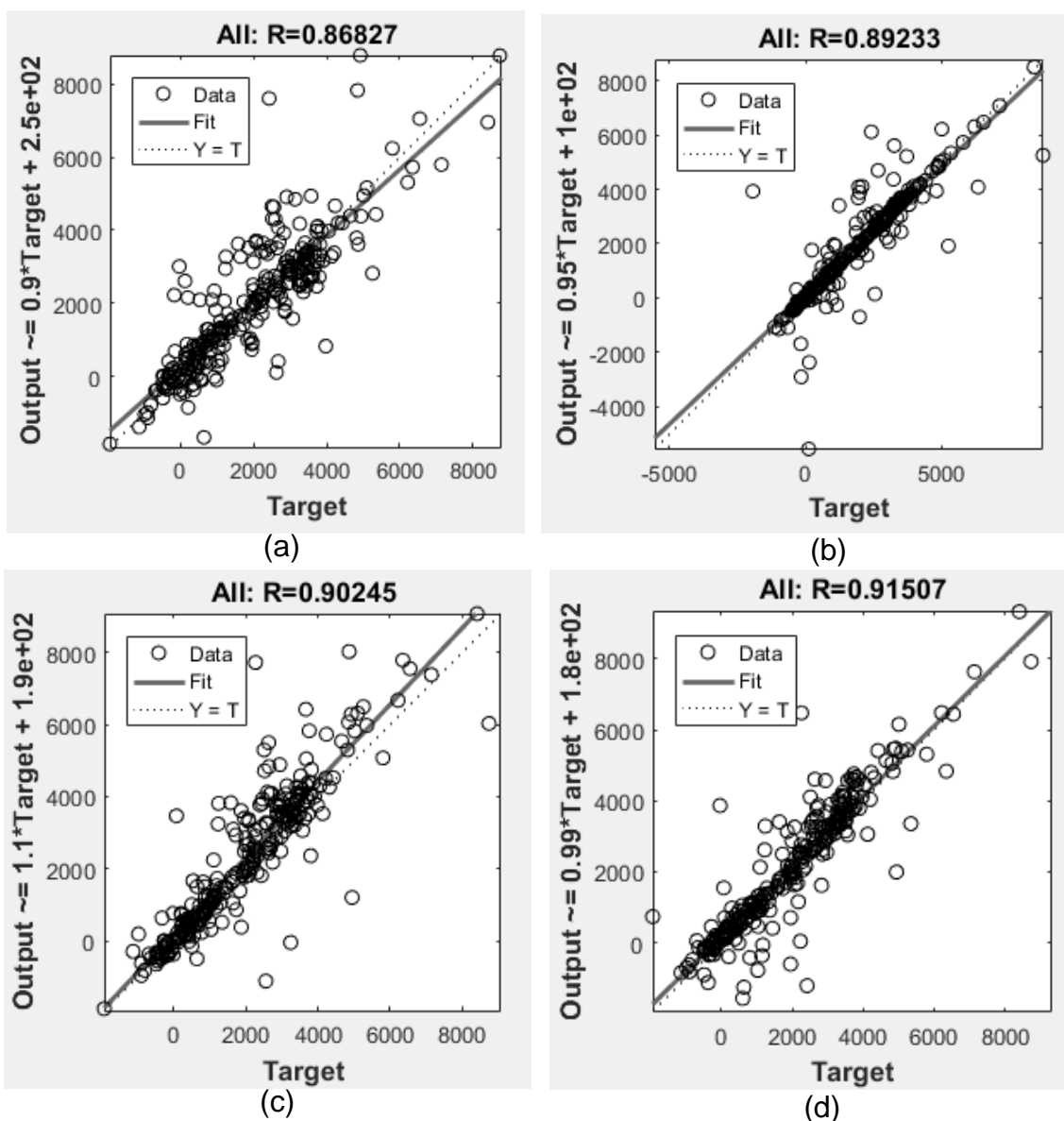


Figura 5.1.3: Média global dos erros para outros 4 exemplos (a), (b), (c) e (d) de redes treinadas.

A partir dos 4 exemplos na Figura 5.1.3 confirmamos a importância de realizar o treinamento das redes inúmeras e repetidas vezes até que o resultado seja satisfatório. Vale ressaltar que a cada treinamento realizado uma rede neural diferente foi obtida, uma vez que os chutes iniciais dos pesos sinápticos eram aleatórios.

A rede treinada que apresentou menor erro médio quadrático total e maior regularidade dos erros médios entre os grupos está apresentada na Figura 5.1.4.

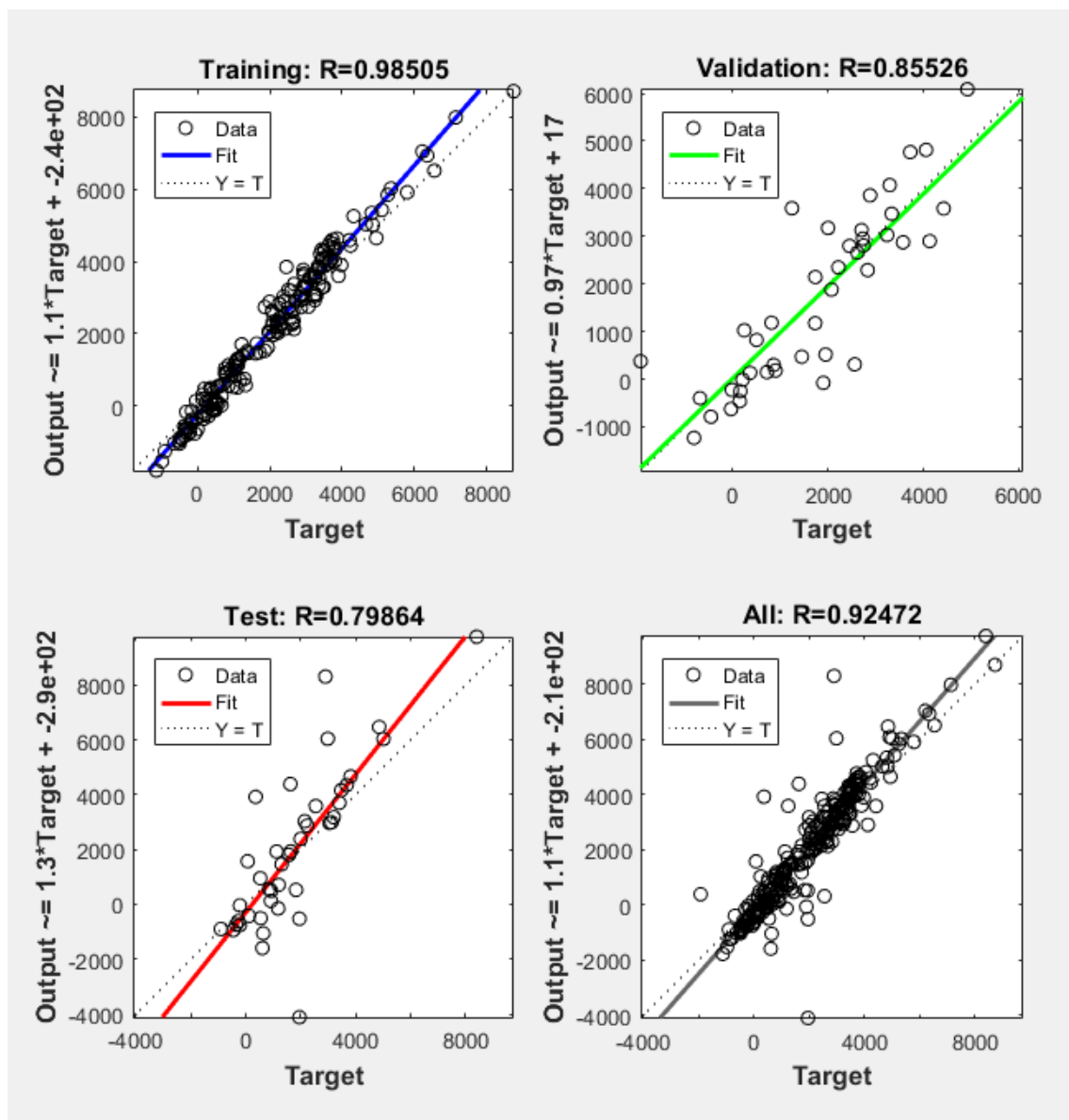


Figura 5.1.4: Comparação entre os erros de treinamento, validação e teste da rede empregada na previsão dos parâmetros.

Com a rede obtida foram calculados os parâmetros a_{ij} e a_{ji} para combinações binárias não disponíveis e necessárias na simulação da produção de biossurfactantes. Esses dados estão presentes na Tabela 5.1.1. Os grupos presentes são os compostos necessários ao processo de extração já comentado ou com estruturas similares.

Tabela 5.1.1: Parâmetros do modelo NRTL obtidos a partir da rede treinada.

Substância 1	Substância 2	A12 (Cal/mol)	A21 (Cal/mol)
Diclorometano	Água	1958,6	2279,2
Diclorometano	Pentose	5214,7	8493,4
Diclorometano	Ácido 9-octadecenóico	1093,8	449,5
Diclorometano	Éster de ácidos graxos com grupo furano	1288,3	552,4
Água	Pentose	-3081,1	3955,8
Água	Ácido 9-octadecenóico	1098,0	638,5
Água	Éster de ácidos graxos com grupo furano	1159,4	920,4
Pentose	Ácido 9-octadecenóico	7109,3	2196,8
Pentose	Éster de ácidos graxos com grupo furano	1105,6	751,7
Ácido 9-octadecenóico	Éster de ácidos graxos com grupo furano	3474,8	-264,7

* Ácido 9-octadecenóico = Ácido Oleico.

Os dados aqui previstos foram empregados na simulação da rota alternativa de produção de biossurfactantes com separação/purificação por extração líquido-líquido (vide Figuras 11.1, 11.2 e 11.3). Os resultados dispostos neste item referente ao modelo NRTL-neural foram publicados como resumo no I Congresso Brasileiro de Engenharia de Sistemas em Processos (PSE-BR 2019). O respectivo trabalho completo está sendo desenvolvido para futura publicação em periódico.

5.2 Simulação do Processo (Rota I)

A primeira rota para produção de biossurfactantes proposta se aproxima dos esquemas presentes nas Figuras 11.1, 11.2 e 11.3 (vide Apêndice I). Essa proposta leva em consideração a etapa de separação/purificação do produto a partir da extração líquido-líquido.

A simulação foi realizada e o extrator desenvolvido para emprego na separação. Contudo, não houve convergência uma vez que se fazia necessária uma maior quantidade de informação experimental sobre as fases formadas, que pudessem ser utilizadas como bons chutes iniciais ao código implementado no *software* EMSO. Como a metodologia de separação por extração, conforme aqui abordada, ainda não é concisa o suficiente, caminhou-se para a simulação da segunda rota a ser avaliada, tendo por base a sequência de precipitações já apresentada.

Apesar da não-convergência, a modelagem NRTL-neural é uma contribuição metodológica importante para estudo de separação do produto de esterificação via extração líquido-líquido, a qual poderá ser melhor avaliada em trabalhos futuros, quando mais informações experimentais puderem ser coletadas e incorporadas.

5.3 Simulação do processo (Rota II)

A segunda possível rota proposta para produção de biossurfactantes se aproxima dos esquemas presentes nas Figuras 11.1, 11.2, 11.4 e 11.5 (vide Apêndice I). Essa proposta leva em consideração a etapa de separação/purificação do produto a partir de processos de precipitação apresentados na patente de Wagner *et al.* (1991).

Para simulação do processo é necessário especificar diversas variáveis. As variáveis especificadas assim como os resultados serão apresentados por partes. A Tabela 5.3.1 apresenta especificações para simulação da Figura 11.1 do processo. Vale ressaltar que o valor de 1×10^{-6} presente ao longo das tabelas refere-se ao valor zero, e é empregado para evitar problemas de convergência.

Dá-se início à simulação a partir da Corrente 3, sendo a mesma a fonte de AGL. A Fonte 2 contém xilose, a Fonte 3 contém terc-butanol (solvente orgânico) e a Fonte 4 Lipase. Foram utilizadas as informações presentes em Vescovi (2016) para as condições reacionais, logo a razão molar xilose/AGL de 2:1, sendo que para cada 0,09 mols de xilose/AGL tem-se 6 mL de terc-butanol e 0,6g de lipase, temperatura de 60 °C e conversão de 70%.

Tabela 5.3.1: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 1).

Corrente ou Equipamento	Fase	Variável	Nome	Unidade	Valor
Corrente 3	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	20
Corrente 3	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	1×10^{-6}
Corrente 3	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Corrente 3	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 3	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Corrente 3	Sólido	z(2 a 4)*	Composição	adimensional	0
Corrente 3	Fluido	z(1)*	Composição	adimensional	0
Corrente 3	Fluido	z(2)*	Composição	adimensional	1
Corrente 3	Fluido	z(3 a 7)*	Composição	adimensional	0
Fonte 2	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	40
Fonte 2	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	1×10^{-6}
Fonte 2	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Fonte 2	Todas	P	Pressão	atm	1
Fonte 2	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Fonte 2	Sólido	z(1 a 4)*	Composição	adimensional	0
Fonte 2	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Fonte 2	Líquido	z(2 a 7)*	Composição	adimensional	0
Fonte 3	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	42,0
Fonte 3	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	1×10^{-6}
Fonte 3	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Fonte 3	Todas	P	Pressão	atm	1
Fonte 3	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Fonte 3	Sólido	z(2 a 4)*	Composição	adimensional	0

Fonte 3	Líquido	z(1 a 2)*	Composição	adimensional	0
Fonte 3	Líquido	z(3)*	Composição	adimensional	1
Fonte 3	Líquido	z(4 a 7)*	Composição	adimensional	0
Fonte 4	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	1×10^{-6}
Fonte 4	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	1,92
Fonte 4	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Fonte 4	Todas	P	Pressão	atm	1
Fonte 4	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Fonte 4	Sólido	z(1 a 4)*	Composição	adimensional	0
Fonte 4	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Fonte 4	Líquido	z(2 a 7)*	Composição	adimensional	0

*Número do componente: Líquidos: 1-Xilose; 2-Ácido Oleico; 3-Éster de Xilose; 4-Terc-butanol, 5-Etanol; 6-Água; 7-Etil Metil Cetona. Sólido: 1-Lipase Imobilizada; 2-Xilose; 3-Ácido Oleico; 4-Éster de Xilose.

A Tabela 5.3.2 contém os resultados da Corrente 8 que se encontra no final da Figura 11.1. Percebe-se que a fração molar da xilose na Corrente 8 é superior às demais, visto a razão molar pré-estabelecida.

Tabela 5.3.2: Resultados para Corrente 8.

Corrente	Fase	Variável	Nome	Unidade	Valor
Corrente 8	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	102
Corrente 8	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	1,92
Corrente 8	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Corrente 8	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 8	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	0,3922
Corrente 8	Líquido	z(2)*	Composição	adimensional	0,1961
Corrente 8	Líquido	z(3)*	Composição	adimensional	0
Corrente 8	Líquido	z(4)*	Composição	adimensional	0,4118
Corrente 8	Líquido	z(5 a 7)*	Composição	adimensional	0
Corrente 8	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Corrente 8	Sólido	z(2 a 4)*	Composição	adimensional	0

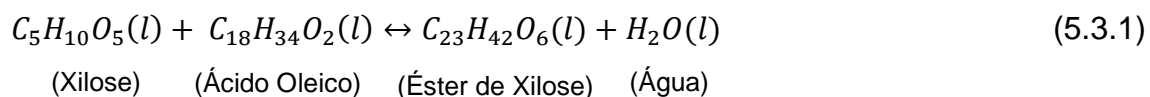
*Número do componente: Líquidos: 1-Xilose; 2-Ácido Oleico; 3-Éster de Xilose; 4-Terc-butanol, 5-Etanol; 6-Água; 7-Etil Metil Cetona. Sólido: 1-Lipase Imobilizada; 2-Xilose; 3-Ácido Oleico; 4-Éster de Xilose.

Para a segunda etapa do processo (vide Figura 11.2) faz-se necessário especificar algumas variáveis nos equipamentos, assim, a Tabela 5.3.3 contém as especificações necessárias.

Tabela 5.3.3: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 2).

Equipamento	Variável	Nome	Unidade	Valor
Reator 1	conv	Conversão	adimensional	0,7
Reator 1	T	Temperatura	K	333,15
Filtro 1	frac_sol	Fração de sólidos na corrente de líquidos	adimensional	0.99
Filtro 1	humidity	Fração de líquido na corrente de sólidos	adimensional	0,10
Divisor	frac	Fração da corrente que será retirada do processo	adimensional	0,10
Resfriador	Pdrop	Perda de carga	atm	0
Resfriador	Outlet.T	Temperatura na saída	K	323,15
Resfriador	U	Coefficiente global de troca térmica	kW/m ² /K	0,6945
Resfriador	lmtd	Diferença de temperatura média logarítmica	K	10

A reação de esterificação da xilose com AGL segue a estequiometria da Equação 5.3.1 sendo a xilose o reagente limitante.



A Tabela 5.3.4 apresenta os resultados para a Corrente 9 que se encontra na saída do reator de esterificação, além dos resultados para a Corrente 14 que está no final da Figura 11.2.

Tabela 5.3.4: Resultados para Correntes 9 e 14.

Corrente	Fase	Variável	Nome	Unidade	Valor
Corrente 9	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	102,275
Corrente 9	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	17,6147
Corrente 9	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Corrente 9	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 14	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	101,969
Corrente 14	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	0,1761
Corrente 14	Todas	T	Temperatura	K	323,15
Corrente 14	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 9, 14	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	0,2548
Corrente 9, 14	Líquido	z(2)*	Composição	adimensional	0,0587
Corrente 9, 14	Líquido	z(3)*	Composição	adimensional	0,1374
Corrente 9, 14	Líquido	z(4)*	Composição	adimensional	0,4118
Corrente 9, 14	Líquido	z(5)*	Composição	adimensional	0
Corrente 9, 14	Líquido	z(6)*	Composição	adimensional	0,1374
Corrente 9, 14	Líquido	z(7)*	Composição	adimensional	0
Corrente 9, 14	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Corrente 9, 14	Sólido	z(2 a 4)*	Composição	adimensional	0

*Número do componente: Líquidos: 1-Xilose; 2-Ácido Oleico; 3-Éster de Xilose; 4-Terc-butanol, 5-Etanol; 6-Água; 7-Etil Metil Cetona. Sólido: 1-Lipase Imobilizada; 2-Xilose; 3-Ácido Oleico; 4-Éster de Xilose.

Na Figura 11.2 observa-se uma corrente de reciclo que reinsere a lipase no reator a fim de reutilizá-la no processo. A vazão da fonte de lipase (linha 29 da Tabela 5.3.1) foi ajustada de forma que a vazão da lipase dentro do reator (linha 3 da Tabela 5.3.2) estivesse de acordo com o empregado em Vescovi (2016), uma vez que 10% dessa corrente é retirada do processo. É importante

ressaltar que a lipase perde atividade ao longo das reações e, por isso, o divisor está presente na simulação, representando uma fração da corrente de enzima que é retirada do processo. Em Vescovi (2016) a enzima CALB imobilizada perde sua atividade total em cerca de 100h de reações. Os resultados para a corrente de reciclo (Corrente 12) e para a corrente que retira lipase do processo (Corrente 11) encontram-se na Tabela 5.3.5.

Tabela 5.3.5: Resultados paras Correntes 11 e 12.

Corrente	Fase	Variável	Nome	Unidade	Valor
Corrente 11	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	0,0306
Corrente 11	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	1,7439
Corrente 11	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Corrente 11	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 12	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	0,2753
Corrente 12	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	15,6947
Corrente 12	Todas	T	Temperatura	K	333,15
Corrente 12	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 11, 12	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	0,2548
Corrente 11, 12	Líquido	z(2)*	Composição	adimensional	0,0587
Corrente 11, 12	Líquido	z(3)*	Composição	adimensional	0,1374
Corrente 11, 12	Líquido	z(4)*	Composição	adimensional	0,4118
Corrente 11, 12	Líquido	z(5)*	Composição	adimensional	0
Corrente 11, 12	Líquido	z(6)*	Composição	adimensional	0,1374
Corrente 11, 12	Líquido	z(7)*	Composição	adimensional	0
Corrente 11, 12	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	1
Corrente 11, 12	Sólido	z(2 a 4)*	Composição	adimensional	0

*Número do componente: Líquidos: 1-Xilose; 2-Ácido Oleico; 3-Éster de Xilose; 4-Terc-butanol, 5-Etanol; 6-Água; 7-Etil Metil Cetona. Sólido: 1-Lipase Imobilizada; 2-Xilose; 3-Ácido Oleico; 4-Éster de Xilose.

Na simulação fez-se necessário adicionar uma bomba que corrigisse os erros numéricos inseridos nas pressões. Como em alguns casos de equilíbrio mecânico a pressão na saída dos equipamentos foi dada pelo mínimo entre as pressões das correntes de entrada, a resolução do conjunto de equações

modificou de forma sutil essas pressões, e, com isso, modificou a pressão mínima. Esse fenômeno levava à não convergência numérica da simulação. Depois de inúmeros testes e verificações para identificação do problema notou-se uma perda de pressão ao longo do processo que era consequência da resolução numérica. Para contornar esse problema empregou-se uma bomba no reciclo. A bomba encontra-se antes do reator, logo após o separador (Corrente 12).

Ao longo do processo de separação/purificação tem-se tanques de precipitação que representam o processo de equilíbrio em que parte dos compostos precipita na presença de determinado solvente (visto a solubilidade de cada composto). Todos os tanques de precipitação foram simulados como reatores estequiométricos, ou seja, a simulação considerou uma “reação” de cada composto em sua forma líquida passando para sua fase sólida. O primeiro tanque (vide Figura 11.4) representa a precipitação da xilose, ou seja, a simulação representa a xilose em sua forma líquida passando para sua forma sólida de acordo com o grau de conversão da reação que representa a solubilidade do composto na solução.

O segundo reator do processo segue a estequiometria da Equação 5.3.2 e o reagente limitante é o único reagente presente.



A Tabela 5.3.6 apresenta as especificações das variáveis para a terceira parte do processo apresentada ao longo da Figura 11.4. O valor de conversão para o reator 2 representa a porcentagem de xilose que precipita na presença de etanol.

Tabela 5.3.6: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 3).

Corrente ou Equipamento	Variável	Nome	Unidade	Valor
Fonte 5	F	Vazão molar de etanol	kmol/h	0,52
Fonte 5	T	Temperatura	K	323,15
Fonte 5	P	Pressão	atm	1
Reator 2	conv	Conversão	adimensional	0,95
Filtro 2	frac_sol	Fração de sólidos na corrente de líquidos	adimensional	0,99
Filtro 2	humidity	Fração de líquido na corrente de sólidos	adimensional	0,10
Fonte 6	F	Vazão molar de água	kmol/h	0,3
Fonte 6	T	Temperatura	K	298,15
Fonte 6	P	Pressão	atm	1
Resfriador	Pdrop	Perda de carga	atm	0
Resfriador	Outlet.T	Temperatura na saída	K	323,15
Resfriador	U	Coefficiente global de troca térmica	kW/m ² /K	0,6945
Resfriador	lmtd	Diferença de temperatura média logarítmica	K	10

A Tabela 5.3.7 apresenta os resultados da simulação na saída do reator 2 (tanque de precipitação da xilose) que é a Corrente 17. Note que a fase líquida, agora, possui uma fração molar muito pequena de xilose enquanto a fase sólida contém, majoritariamente, xilose (cerca de 99%). Isso indica que o precipitado retirado é rico em xilose e a separação desse açúcar foi realizada satisfatoriamente.

Tabela 5.3.7: Resultados para Corrente 17.

Corrente	Fase	Variável	Nome	Unidade	Valor
Corrente 17	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	77,8076
Corrente 17	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	24,858
Corrente 17	Todas	T	Temperatura	K	323,15
Corrente 17	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 17	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	0,0167
Corrente 17	Líquido	z(2)*	Composição	adimensional	0,0769
Corrente 17	Líquido	z(3)*	Composição	adimensional	0,1800
Corrente 17	Líquido	z(4)*	Composição	adimensional	0,5396
Corrente 17	Líquido	z(5)*	Composição	adimensional	0,0067
Corrente 17	Líquido	z(6)*	Composição	adimensional	0,1800
Corrente 17	Líquido	z(7)*	Composição	adimensional	0
Corrente 17	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	0,0071
Corrente 17	Sólido	z(2)*	Composição	adimensional	0,9928
Corrente 17	Sólido	z(3 e 4)*	Composição	adimensional	0

*Número do componente: Líquidos: 1-Xilose; 2-Ácido Oleico; 3-Éster de Xilose; 4-Terc-butanol, 5-Etanol; 6-Água; 7-Etil Metil Cetona. Sólido: 1-Lipase Imobilizada; 2-Xilose; 3-Ácido Oleico; 4-Éster de Xilose.

Na última etapa do processo tem-se mais dois tanques de precipitação (Figura 11.5). Os dois possuem por finalidade precipitar o éster de xilose. No primeiro tanque a precipitação do éster ocorre com a presença de água, contudo boa parte do AGL é precipitado juntamente com o éster. Para atingir um nível maior de purificação, o último tanque de precipitação utiliza etil metil cetona, que solubiliza parte do AGL deixando o éster de xilose mais concentrado na fase sólida.

As especificações necessárias para os equipamentos presentes na Figura 9.5 estão apresentadas na Tabela 5.3.8.

O segundo tanque de separação do processo possui três equações para representação do que acontece nas precipitações e solubilizações. Na Equação 5.3.3 está a representação da precipitação do éster de xilose. A Equação 5.3.4

representa a precipitação do AGL e a Equação 5.3.5 a solubilização da xilose em água.



O terceiro e último tanque de separação tem por objetivo solubilizar o AGL e, assim aumentar a concentração de éster no produto. A Equação 5.3.6 representa a solubilização do AGL em etil metil cetona.



Tabela 5.3.8: Variáveis especificadas para simulação (Etapa 4).

Corrente ou Equipamento	Variável	Nome	Unidade	Valor
Reator 3	Conv(1)	Conversão da precipitação do AGL	adimensional	0,55
Reator 3	Conv(2)	Conversão da precipitação do Éster de xilose	adimensional	0,9
Reator 3	Conv(3)	Conversão da solubilização da xilose	adimensional	0,99
Filtro 3	frac_sol	Fração de sólidos na corrente de líquidos	adimensional	0.99

Filtro 3	humidity	Fração de líquido na corrente de sólidos	adimensional	0,10
Fonte 7	F	Vazão molar de etil metil cetona	kmol/h	0,6
Fonte 7	T	Temperatura	K	298,15
Fonte 7	P	Pressão	atm	1
Reator 3	Conv	Conversão da solubilização do AGL	adimensional	0,3
Filtro 4	frac_sol	Fração de sólidos na corrente de líquidos	adimensional	0.99
Filtro 4	humidity	Fração de líquido na corrente de sólidos	adimensional	0,10

A Tabela 5.3.9 apresenta os resultados da simulação para as correntes de saída dos tanques de precipitação (Correntes 23 e 28). É possível perceber que entre os tanques há um ganho de purificação na fase sólida de 0,7927 de éster de xilose em fração molar para 0,7982, na fase sólida, na saída do último tanque.

Tabela 5.3.9: Resultados para Correntes 23 e 28.

Corrente	Fase	Variável	Nome	Unidade	Valor
Corrente 23	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	60,1715
Corrente 23	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	15,3175
Corrente 23	Todas	T	Temperatura	K	298,15
Corrente 23	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 23	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	0,0248
Corrente 23	Líquido	z(2)*	Composição	adimensional	0,0431
Corrente 23	Líquido	z(3)*	Composição	adimensional	0,0224
Corrente 23	Líquido	z(4)*	Composição	adimensional	0,6721

Corrente 23	Líquido	z(5)*	Composição	adimensional	0,0083
Corrente 23	Líquido	z(6)*	Composição	adimensional	0,2292
Corrente 23	Líquido	z(7)*	Composição	adimensional	0
Corrente 23	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	0
Corrente 23	Sólido	z(2)*	Composição	adimensional	0
Corrente 23	Sólido	z(3)*	Composição	adimensional	0,2070
Corrente 23	Sólido	z(4)*	Composição	adimensional	0,7927
Corrente 28	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	8,8989
Corrente 28	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	15,0585
Corrente 28	Todas	T	Temperatura	K	298,15
Corrente 28	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 28	Líquido	z(1)*	Composição	adimensional	0,0229
Corrente 28	Líquido	z(2)*	Composição	adimensional	0,0516
Corrente 28	Líquido	z(3)*	Composição	adimensional	0,0206
Corrente 28	Líquido	z(4)*	Composição	adimensional	0,6188
Corrente 28	Líquido	z(5)*	Composição	adimensional	0,0077
Corrente 28	Líquido	z(6)*	Composição	adimensional	0,2110
Corrente 28	Líquido	z(7)*	Composição	adimensional	0,0674
Corrente 28	Sólido	z(1)*	Composição	adimensional	0
Corrente 28	Sólido	z(2)*	Composição	adimensional	0
Corrente 28	Sólido	z(3)*	Composição	adimensional	0,2015
Corrente 28	Sólido	z(4)*	Composição	adimensional	0,7982

*Número do componente: Líquidos: 1-Xilose; 2-Ácido Oleico; 3-Éster de Xilose; 4-Terc-butanol, 5-Etanol; 6-Água; 7-Etil Metil Cetona. Sólido: 1-Lipase Imobilizada; 2-Xilose; 3-Ácido Oleico; 4-Éster de Xilose.

A composição mássica final obtida do produto encontra-se na tabela 5.3.10.

Tabela 5.3.10: Resultados para Corrente 30 (Saída do produto final).

Corrente	Fase	Variável	Nome	Unidade	Valor
Corrente 30	Líquido	F	Vazão molar	kmol/h	7,8796
Corrente 30	Sólido	F	Vazão molar	kmol/h	14,9078
Corrente 30	Todas	T	Temperatura	K	298,15
Corrente 30	Todas	P	Pressão	atm	1
Corrente 30	Líquido	zw(1)*	Composição mássica	adimensional	0,0421
Corrente 30	Líquido	zw(2)*	Composição mássica	adimensional	0,1790
Corrente 30	Líquido	zw(3)*	Composição mássica	adimensional	0,1049
Corrente 30	Líquido	zw(4)*	Composição mássica	adimensional	0,5632
Corrente 30	Líquido	zw(5)*	Composição mássica	adimensional	0,0043
Corrente 30	Líquido	zw(6)*	Composição mássica	adimensional	0,0467
Corrente 30	Líquido	zw(7)*	Composição mássica	adimensional	0,0597
Corrente 30	Sólido	zw(1)	Composição mássica	adimensional	0
Corrente 30	Sólido	zw(2)	Composição mássica	adimensional	0
Corrente 30	Sólido	zw(3)	Composição mássica	adimensional	0,1469
Corrente 30	Sólido	zw(4)	Composição mássica	adimensional	0,8530

*Número do componente: Líquidos: 1-Xilose; 2-Ácido Oleico; 3-Éster de Xilose; 4-Terc-butanol, 5-Etanol; 6-Água; 7-Etil Metil Cetona. Sólido: 1-Lipase Imobilizada; 2-Xilose; 3-Ácido Oleico; 4-Éster de Xilose.

A fração mássica dos sólidos no produto muito se aproxima da composição exibida por Wagner *et al.* (1991), isto é, 14% de AGL e 86% de éster.

Os gastos energéticos ao longo do processo estão dispostos na Tabela 5.3.11 e separados por equipamentos.

Tabela 5.3.11: Gastos Energéticos do processo simulado.

Equipamento	Calor (kW)
Reator de esterificação	20,1748
Resfriador 1	-87,0852
Resfriador 2	-129,431

De forma geral, tem-se maior quantidade absoluta de calor associada ao resfriamento (resfriadores 1 e 2, -216,5162 kW) do que ao aquecimento (reator de esterificação, 20,1748 kW), com calor total de -196,3414 kW. Os valores de gastos energéticos expostos não consideram uma integração energética do processo. Se avaliada uma possível integração energética de forma a retroalimentar calor no processo, os gastos podem ser diminuídos significativamente, contribuindo para diminuição de custo operacional.

Finalmente, para demonstrar o potencial da ferramenta desenvolvida, uma análise simples de sensibilidade foi realizada, mostrando o efeito da conversão do reator de esterificação na composição mássica do produto final. A partir da Figura 5.3.1 conclui-se que o ganho de pureza de éster de xilose no produto final aumenta de acordo com a conversão dos reagentes em éster no reator. Logo, buscar condições a fim de tornar a conversão maior que 70% pode impactar nos custos de produção, mas, ao mesmo tempo, compensar na pureza final do produto. Com isso, é preciso uma avaliação econômica aliada à análise de sensibilidade dessas duas variáveis a fim de concluir um melhor cenário.

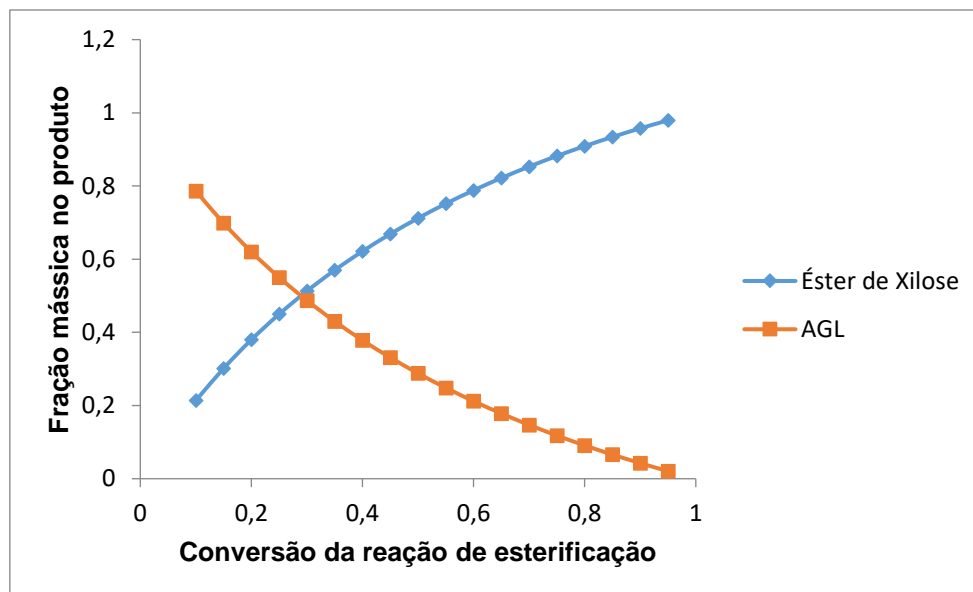


Figura 5.3.1: Fração de éster/AGL na corrente final do processo em função da conversão do reator.

Com as simulações realizadas foi possível verificar que o grau de pureza encontrado na patente desenvolvida por Wagner *et al.* (1991) pode ser atingido para produção de biossurfactantes, a partir de resíduos do ambiente de biorrefinarias, via catálise enzimática, se tornando uma alternativa na obtenção de ésteres de açúcar. Além disso, modificando algumas variáveis do processo o mesmo pode levar a maior grau de pureza do produto final.

5.4 Estudo sobre possíveis reciclos

O processo de separação/purificação discutido no capítulo anterior (5.3) tem por objetivo purificar o éster de xilose, produto de interesse. Todavia, ainda é possível pensar em outras formas de aproveitar os reagentes e solventes remanescentes.

A Corrente 19 da Figura 11.4 possui cerca de 90% de xilose, em massa, decorrente da precipitação. Se reinserida às correntes líquidas do processo, esse sólido com alto teor de xilose é solubilizado e pode retornar ao processo, sendo reintegrado ao reator de esterificação.

A Corrente 24 da Figura 11.5 possui, em massa, cerca de 12,68% de AGL, 51,85% de terc-butanol, 0,4% de etanol, 4,3% de água, entre outros. Se aplicada a uma torre de destilação é possível separar essas substâncias e retorná-las ao processo.

A Corrente 29 possui, em massa, cerca de 8,6% de AGL, 27,03% de terc-butanol, 0,21% de etanol, 2,2% de água, 3,4% de etil metil cetona, entre outros.

Uma alternativa interessante a este caso, que poderá ser posteriormente avaliada, é misturar as Correntes 24 e 29 e, então, aplicar essa mistura a uma torre de destilação a fim de separar os reagentes e solventes a serem reempregados no processo.

6 Conclusões

Parâmetros binários do modelo NRTL para compostos envolvidos na produção de biossurfactantes foram obtidos fazendo o uso de redes neurais artificiais. Mais especificamente, obteve-se uma configuração neural ótima, minimizando adequadamente erros de treinamento, validação e teste. Em comparação com os resultados de Gebreyohannes *et al.* (2014), o presente trabalho conseguiu atingir erro médio geral melhor, o que leva a previsões e generalizações mais efetivas. Assim, a previsão de parâmetros termodinâmicos binários para equilíbrio de fases pôde ser obtida, a qual tem grande potencial para uso em estudos futuros de processos de extração líquido-líquido.

Para a proposta de processo considerando a esterificação, por lipase imobilizada, de AGL com xilose e seguida por recuperação e reutilização das enzimas e separação/purificação do produto segundo a metodologia de Wagner *et al.* (1991), foi possível desenvolver modelos matemáticos que descreveram, com sucesso, o processo. A pureza do produto final atingiu valor similar aquele apresentado por Wagner *et al.* (1991). Também já foi possível obter estimativas de gastos energéticos para o processo. Todavia, ainda não consideram uma integração energética do processo, logo, estes ainda podem ser diminuídos de forma significativa.

Portanto, este Mestrado cumpriu seu objetivo de modelar e simular a produção de biossurfactantes via biocatálise heterogênea, usando lipases imobilizadas, a fim de verificar o comportamento do processo de produção em desenvolvimento.

7 Sugestões para atividades futuras

Como atividades futuras, em proposta de doutorado já encaminhado ao PPGEQ (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/ UFSCar), espera-se obter informações experimentais para equilíbrio líquido-líquido, assim como testar outros métodos de separação/purificação do éster de xilose (destilação a vácuo), alternativamente aos processos de precipitação aqui já estudados. Será possível também avaliar a viabilidade econômica de cada possível rota por meio de análises técnico-econômicas reversas.

8 Referências

- ABIOVE, 2018. Disponível em: <file:///C:/Users/Ana%20B%C3%A1rbara/Downloads/07112018-094338-52._conferencia_biodieselbr_2018.pdf>. Acesso em 15 de Dezembro de 2019.
- Affleck, R. *et al.* Enzymatic catalysis and dynamics in low-water environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 89, n. February, p. 1100-1104, 1992.
- Arlt, W.; Macedo, M. E. A.; Rasmussen, P.; Sorensen, J. M. *LiquidLiquid Equilibrium Data Collection; DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1979–1987; Vol. V, Parts 1-4.*
- Banat, I.; Makkar, R. S.; Cameotra, S. S. Potential commercial applications of microbial surfactants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, n. 53, p. 495-508, 2000.
- Benites, C. I. Destilado da desodorização do óleo de soja como suplemento de vitamina E. *Dissertação de Mestrado – Unicamp. Campinas, SP: [s.n.], 2008.*
- Binoti, M. L. M. S. Redes neurais artificiais para prognose da produção de povoamentos não desbastados de eucalipto. *Dissertação de Mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.*
- Bonassoli, A. B. G. Solubilidade de ácidos graxos e efeito da água como antissolvente determinados por calorimetria exploratória diferencial. *Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.*
- Cardoso, W. S.; Santos, F. A.; Mota, C. M.; Tardin, F. D.; Resende, S. T.; Queiroz, J. H. Pré-tratamentos de biomassa para produção de etanol de segunda geração. *Revista Analytica*, Vol. 56, p. 64-76, 2012.
- Carvalho, P. *et al.* Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 75–80, 2003.
- Coelho, L. S.; Silva, W. V.; Protil, R. M. Previsão não-linear dos preços de troncos de eucalipto baseada em uma abordagem neuroevolutiva. *Gestão & Produção*, São Carlos, v. 14, n. 1, p. 139-154, 2007.

Colla, L. M.; Costa, J. A. V. Obtenção e Aplicação de Biossurfactantes. *Vetor*, Rio Grande, V. 13, p.85-103, 2003.

Corradini, F. A. S. Estudo da produção de etanol a partir de xilose e xilooligômeros usando xilanases, xilose isomerase e levedura coimobilizadas. Tese de Doutorado. UFSCar, São Carlos – SP, 2019.

Cruz, M.; Araújo, D.; Alves, V. D.; Freitas, F.; Reis, M. A. M. Characterization of medium chain length polyhydroxyalkanoate produced from olive oil deodorizer distillate. *Int. J. Biol. Macromol*, 2015.

Dalla-vecchia, R.; Nascimento, M. G.; Soldi, V. Aplicações sintéticas de lipases imobilizadas em polímeros. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 623-630, 2004.

De Paula, A. V.; Barboza, J. C. S.; Castro, H. F. Estudo da influência do solvente, carboidrato e ácido graxo na síntese enzimática de ésteres de açúcares. *Química Nova*, Vol. 28, nº. 5, p. 792-796, 2005.

Degn, P.; Zimmermann, W. Optimization of carbohydrate fatty acid ester synthesis in organic media by a lipase from *Candida antarctica*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 74, n. 6, p. 483–491, 2001.

Díaz, R. M. A.; Banat, I. M.; Dolman, B.; Winterburn, J.; Martin, P. J. Sophorolipid biosurfactants: possible uses as antibacterial and antibiofilm agent. *N Biotec*, v. 32, p. 720–726, 2015.

Dicosimo, R. *et al.* Industrial use of immobilized enzymes. *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, n. 15, p. 6437–74, 2013.

Diogo, J. A. Bioprospecção e construção de hemicelulases para produção de xilose a partir do licor de xilo-oligossacarídeos e sua utilização na produção de xilitol via fermentativa. Dissertação de Mestrado. Unicamp, Campinas, 2016.

El Seoud, O. A. *et al.* Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. *Biomacromolecules*, v. 8, n. 9, p. 2629–2647, 2007.

El-Sheshtawy, A. I.; Osman, M. E.; Abo-ELnasr, A. A.; Kobisy, A. S. Production of biosurfactant from *Bacillusli cheniformis* for microbial enhanced oil recovery and inhibition the grow thof sulfate reducing. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24:155–162, 2015.

Felipe, L. O.; Dias, S. C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. *Quím. nova esc*, v. 39, n° 3, p. 228-236, São Paulo, 2016.

Gebreyohannes, S.; Neely, B. J.; Gasem, K. A. M. Generalized Nonrandom Two-Liquid (NRTL) Interaction Model Parameters for Predicting Liquid-Liquid Equilibrium Behavior. *American Chemical Society (ACS). Ind. Eng. Chem. V. 53*, p.12445-12454, 2014. DOI: 10.1021/ie501699a.

Girisuta, B.; Dussan, K.; Haverty, D.; Leary, J.J.; Hayes, M.H.B. A Kinect study of acid catalyzed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 217, p. 61-70, 2013.

Gorgens, E. B. *et al.* Estimação do volume de árvores utilizando redes neurais artificiais. *Revista Árvore*, Viçosa, mg, v. 33, n. 6, p. 1141-1147, 2009.

Grasel, F. S.; Stiehl, A. C. R.; Bernardi, L. P.; Herpich, T. L.; Behrens, M. C.; Andrade, J. B.; Schultz, J.; Mangrich, A. S. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*). *Revista Virtual de Química*. V. 9, n. 1, fev. 2017. ISSN: 1984-6835.

Gunawan, S.; Kasim, N. S.; Ju, Y. H. Separation and purification of squalene from soybean oil deodorizer distillate. *Sep. Purif. Technol.* Vol. 60, p. 128-135, 2008.

Haully, M. C. O.; Rabassi, J. R.; Doi, S. M. O.; Pereira, G. V. Otimização da extração dos tocoferóis a partir do destilado da desodorização do óleo de soja. *Semina: Cio Biol. Saúde*, Londrina, V. 20/21, n. 2, p.25-31, jun. 1999/2000.

Haykin, S., *Redes Neurais: Princípios e Prática*. 2ª ed. Porto Alegre, RS, 2008.

Hirota, Y.; Nagao, T.; Watanabe, Y.; Suenaga, M.; Nakai, S.; Kitano, M.; Sugihara, A.; Shimada, Y. Purification of steryl esters from soybean oil deodorizer distillate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, New York, v. 80, n. 4, p. 341-346, 2003.

Hollmann, F.; *et al.* On the inactivity of *Candida antarctica* lipase B towards strong acids. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. v. 57, p. 257-261, 2009.

Isikgor, F.H.; Becer, C.R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry.*, v.6, p.4497–4559, 2015.

Krupatkin, I. L.; Glagoleva, M. F. Equilibrium of liquid phases in furfural-water-ethyl acetoacetate system. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. New York, USA. v. 40. p. 17-21. 1970.

Lavarack, B. P.; Griffin, G. J.; Rodman, D. Measured kinetics of the acidcatalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to produce xylose. *Catalysis Today*, Vol. 63, p. 257-265, 2000.

Li, A.; Xu, M.; Sun, G. Rhamnolipid Production by *Pseudomonas Aeruginosa* GIM 32 Using Different Substrates Including Molasses Distillery Wastewater. *Applied Biochemistry Biotechnology*. V. 163, p.600-611, 2011. ISSN: 1678-4324.

Marcelino, P. R. F. Produção de biossurfactantes de segunda geração por leveduras em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2016.

Meade, C.P., Chen, J.C.P., *Cane Sugar Handbook*, John Wiley & sons, New York, 1977.

Moraes, C. M. B. Vitamina e do destilado da desodorização do óleo de soja e sob forma de fármaco na prevenção à oxidação dos lípidos e da necrose hepática decorrente de dieta deficiente em cistina para ratos. Dissertação de Mestrado. Unicamp, Campinas, 2003.

Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Ángel, P. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, Vol 100, p. 261-268, 2009.

Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamix excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968.

Research and Markets, 2019. *Biosurfactants - Global Market Outlook (2017-2026)*. Disponível em: <

<https://www.researchandmarkets.com/reports/4541406/biosurfactants-global-market-outlook-2017-2026>>. Acesso em 15 de Outubro de 2019.

Richon, D.; Viillard, A. Water/ Ester systems. II. Solubilities studies. Fluid Phase Equilibria. Amsterdam. v. 21. p. 279-293, 1985.

Rufino, R. D., Luna, J. M., Campos-Takaki, G. M., and Sarubbo, L. A. Characterization and properties of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. Electron. J. Biotechnol. 17, 34–38. 2014. DOI: 10.1016/j.ejbt.2013.12.006.

Russel, J. B. Química Geral. 2ª ed. São Paulo: Pearson Makron Books, v. 1, 2008.

Santos, D. K. F.; Rufino, R. D.; Luna, J. M.; Santos, V. A.; Sarubbo, L. A. Biosurfactants: Multifunctional Biomolecules of the 21st Century. Int. J. Mol. Sci. 2016.

Saravanakumari, P., Mani, K. Structural characterization of a novel xylolipid biosurfactant from *Lactococcus lactis* and analysis of antibacterial activity against multi-drug resistant pathogens. Bioresour. Technol. 101, 8851–8854, 2010.

Sarubbo, L. A., Luna, J. M., and Rufino, R. D. Application of a biosurfactant produced in low-cost substrates in the removal of hydrophobic contaminants. Chem. Eng. Trans. 43, 295–300, 2015. DOI: 10.3303/CET1543050.

Sarubbo, L. A.; Luna, J. M.; Campos-Takaki, G. M. Production and stability studies of the bioemulsifier obtained from a new strain of *Candida glabrata* UCP 1002. Electronic Journal of Biotechnology, 9(4):400-406, 2006.

Sherazi, S. T. H.; Mahesar, S. A.; Sirajuddin. Vegetable Oil Deodorizer Distillate: A Rich Source of the Natural Bioactive Components. Journal of Oleo Science, Japan Oil Chemists' Society, November 9, 2016. DOI: 10.5650/jos.ess16125.

Silva, A. S.; Vieira, I. M. M.; Moura, T. M. F.; Ruzene, D. S.; Souza, R. R.; Silva, D. P. Aplicação de Biosurfactantes: Avaliação de meios de cultivo a base de amido. Anais de eventos.VIII Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe. São Cristóvão, Sergipe, setembro de 2016.

Silva, F. C. Efeitos da temperatura e da adição de açúcares na solubilidade dos acetatos de butila e etila em solução aquosa. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2014.

Smith, T. E.; Bonner, R. F. Propyl alcohol-propyl acetate-water. Solubility data at 20°C and 35 °C. Industrial & Engineering Chemistry Research. Washington, USA. v. 42. p. 896-989, 1950.

TGSC Information System, 2018. Disponível em: <<http://www.thegoodscentcompany.com/index.html>>. Acesso em 11 de Abril de 2020.

Vescovi, V. Lipases imobilizadas em suportes híbridos como biocatalisadores para a produção de ésteres de açúcares. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, 2016.

Visioli, J. L.; De Castilhos, F.; Cardozo-Filho, L.; Mello, B. T. F.; Silva, C. Production of esters from soybean oil deodorizer distillate in pressurized ethanol. Fuel Processing Technology, 2016.

Wagner, F. W. W.; Dean, M. A.; Motte, R. S. Separation and Purification of sugar esters. Depositante: Nebraska Department of Economic Development. Data: 8 de Janeiro de 1991.

Yin, X.; You, Q.; Ma, H.; Dai, C.; Zhang, H.; li, K.; Li, Y. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate enhanced by counter-current pulsed ultrasound. Ultrason. Sonochem, 2014.

Zaidan, U. H; Rahman, M. B. A.; Othman, S. S.; Basri, M.; Abdulmalek, E.; Rahman, R. N. Z. R. A.; Salleh, A. B. Kinetic Behaviour of Free Lipase and Mica-Based Immobilized Lipase Catalyzing the Synthesis of Sugar Esters, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, p. 1446-1450, 2011. DOI: 10.1271/bbb.110117.

Zorn, K.; Guinea, I.; Brudiek, H.; Borncheuer, U. Engineering and application of enzymes for lipid modification, an update. Progress in Lipid Research. V. 63, n.1, p.153-164. Maio de 2016.

9 Anexo I

Tabela 9.1: Lista de descritores empregados nos treinamentos das redes conforme seus nomes na língua inglesa.

No	ind site	Descriptor Name	Descriptor Description	Type of descriptor
1	const 17	ARR	aromatic ratio	constitutional descriptors
2	2D 1	ATS1m	Broto-Moreau autocorrelation of a topological structure - lag 1 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
3	GET 27	H2m	H autocorrelation of lag 2 / weighted by mass	GETAWAY descriptors
4	mol 5	TPSA(Tot)	fragment-based polar surface area calculated using N,O,S,P polar coefficients	Molecular properties
5	top 73	ICR	radial centric information index	Topological indices
6	geo 25	QYYm	Qyy COMMA2 value / weighted by atomic masses	Geometrical descriptors
7	const 10	Ms	mean electrotopological state	constitutional descriptors
8	Burden 47	BELe7	lowest eigenvalue n. 7 of Burden matrix / weighted by atomic Sanderson electronegativities	Burden eigenvalues
9	2D 9	ATS1v	Broto-Moreau autocorrelation of a topological structure - lag 1 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
10	top 59	PW3	path/walk 3 - Randic shape index	topological descriptors
11	geo 47	G(O..O)	sum of geometrical distances between O..O	geometrical descriptors
12	2D 55	MATS7e	Moran autocorrelation of lag 7 weighted by Sanderson electronegativity	2D autocorrelations
13	geo 9	RGyr	radius of gyration (mass weighted)	geometrical descriptors
14	WHIM 1	L1u	1st component size directional WHIM index / unweighted	WHIM descriptors
15	2D 25	ATS1p	Broto-Moreau autocorrelation of a topological structure - lag 1 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations

16	2D 33	MATS1m	Moran autocorrelation - lag 1 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
17	2D 17	ATS1e	Broto-Moreau autocorrelation of a topological structure - lag 1 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
18	GET 10	H5u	H autocorrelation of lag 5 / unweighted	GETAWAY descriptors
19	atom 61	O-061	O--	atom-centred fragments
20	GET 179	RTe+	R maximal index / weighted by Sanderson electronegativity	GETAWAY descriptors
21	top 48	MAXDN	maximal electrotopological negative variation	topological descriptors
22	conn 25	X0sol	solvation connectivity index chi-0	connectivity indices
23	GET 163	R2e	R autocorrelation of lag 2 / weighted by Sanderson electronegativity	GETAWAY descriptors
24	top 85	T(N..O)	sum of topological distances between N..O	topological descriptors
25	const 36	nHM	number of heavy atoms	constitutional descriptors
26	fun 153	nHAcc	number of acceptor atoms for H-bonds (N,O,F)	Functional group counts
27	WHIM 72	Ts	T total size index / weighted by atomic electrotopological states	WHIM descriptors
28	GET 125	RTu+	R maximal index / unweighted	GETAWAY descriptors
29	func 154	nHBonds	number of intramolecular H-bonds	Functional group counts
30	const 4	Se	sum of atomic Sanderson electronegativities (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptor

10 Anexo II

Tabela 10.1: Valores de a_{ij} e a_{ji} empregados. Adaptado de: Gebreyohannes *et al.* (2014).

Comp 1	Comp 2	Regressed NRTL Model Parameters	
		A_{12}	A_{21}
PHENOL	2MPENTAN	572,0573	1200,744
PHENOL	H2O	-1133,9809	3675,95
MCYC5	ANILINE	1148,6847	544,6367
MEO	CYC6	637,827	1124,642
MEO	MCYC6	638,0257	1124,245
MEO	NC6	810,8947	764,2002
MEO	TETRADEC	2501,633	765,5911
ACETICAC	NONANE	1957,195	-308,979
ANILINE	22DMBUTA	915,4109	1371,626
ANILINE	CYC6	360,2431	1239,491
ANILINE	DOCOSANE	2827,501	120,6308
ANILINE	NC6	857,3905	1147,493
ANILINE	H2O	6,153739	2936,786
1DECANOL	H2O	210,4233	7141,278
BENZ	H2O	2422,153	3572,626
1BUT	H2O	-639,4166	3040,11
CHLOROBE	H2O	2628,801	4653,554
MXYL	H2O	2658,606	5096,655
ETHYBENZ	H2O	2742,06	5015,188
2BUT	H2O	-898,7201	2972,552

22DM1BUT	H2O	494,1669	3479,237
23DM2BUT	H2O	-492,5773	3332,199
33DM2BUT	H2O	-265,0658	3407,705
2M1BUTAN	H2O	-309,972	3262,654
3M1BUTAN	H2O	-349,5133	3373,926
2M2BUTAN	H2O	-814,4713	3127,538
3M2BUTAN	H2O	-428,5959	3048,058
33DM2BUT	H2O	509,4668	2934,799
3M2BUTAN	H2O	461,7788	2255,245
CYHEXAN	H2O	-19,786546	2445,997
1DODECAN	H2O	980,7832	8410,971
1122TCHL	H2O	1726,703	3815,04
111TCHLE	H2O	2549,321	4053,48
112TCHLE	H2O	1865,5943	3358,03
2METHTET	H2O	96,48872	1998,922
2HEPTANO	H2O	1332,8796	3395,783
NC6	H2O	3795,17	6549,152
DINIHEXA	H2O	-154,54886	2859,293
HEXANOIC	H2O	-16,029129	3723,638
2HEXANOL	H2O	-215,7882	3677,937
3HEXANOL	H2O	-36,66015	3437,51
DICHMETH	H2O	1899,3733	2267,167
TCHLMETH	H2O	3238,81	4423,062
1NONANOL	H2O	170,6833	6217,323
1OCTANOL	H2O	209,2311	5349,004

24PENTAN	H2O	144,31581	2086,35
PENTANOI	H2O	-441,9088	3264,641
ETHESTPE	H2O	1829,6296	3626,275
1PENTANO	H2O	-357,0639	3574,613
3PENTANO	H2O	-210,622	2879,163
23DM2PEN	H2O	-259,7009	3721,651
24DM2PEN	H2O	-279,5709	3817,027
22DM3PEN	H2O	156,07885	3737,547
24DM3PEN	H2O	117,78936	3856,767
3ETH3PEN	H2O	-211,4168	3753,443
2METH2PE	H2O	-456,4139	3431,549
3METH2PE	H2O	-217,9739	3489,172
4METH2PE	H2O	-67,97527	3465,328
3METH3PE	H2O	-458,7983	3290,472
2PENTANO	H2O	293,6786	2412,218
3PENTANO	H2O	665,8437	2235,375
24DM3PEN	H2O	849,6412	3509,042
3M2PENTA	H2O	437,9348	2926,851
4PENTEN1	H2O	-489,1994	3085,811
1ETHPIPE	H2O	-689,6877	3518,977
1NITROPI	H2O	-156,11859	2853,332
1PROPYLP	H2O	407,1363	3669,989
2METHPRO	H2O	535,8939	2251,271
ETHESTPR	H2O	504,698	2974,539
METESTPR	H2O	665,645	2147,947
PRESTPRO	H2O	714,1278	3570,639
2METH1PR	H2O	-485,4241	2835,449

3ETH4MET	H2O	-1934,9406	5255,615
DNITSUCC	H2O	-173,82276	2310,881
TOL	H2O	2612,905	4230,323
ACETONE	HEXADECA	199,0974	1987
ACTN	CYC6	1033,4387	1305,26
ACTN	NC6	1181,8676	895,7396
ETH	HEXADECA	2068,467	-34,2161
ACTN	GLYCEROL	2175,765	240,6257
ACTN	1DODECAN	2263,193	-371,569
ACTN	TRIDECAN	2585,087	896,9318
ACTN	PENTADEC	3135,486	766,7833
2AMINOET	THIOPHEN	141,05713	1948,85
2AMINOET	BENZ	354,0834	2231,401
FORACAMD	MCYC5	237,6452	1944,28
FORACAMD	NC6	713,333	1446,139
GLYCEROL	3M1BUTAN	1608,0791	384,4845
GLYCEROL	1HEXANOL	2201,596	378,9209
GLYCEROL	1DODECAN	2219,479	811,2921
3BUTEN2O	H2O	-330,0407	2062,506
ACTN	CYC6	495,3591	1405,604
ACTN	H2O	607,4259	1730,478
ACETACET	H2O	361,2366	2213,518
ACETACPR	H2O	540,464	2962,617
1PROPYLP	H2O	407,1363	3669,989
PHENOL	NC6	529,3368	1093,446
CYC5	MEO	1638,4802	69,20721
MCYC5	H2O	3449,432	5798,066

3MPENTAN	MEO	1968,5209	205,8532
MCYC6	MEO	869,1138	855,2048
3MHEPTAN	MEO	1038,6049	1027,279
NONANE	MEO	139,60662	1955,407
2M2BUTEN	ANILINE	922,9615	445,2867
H2O	DODECANE	1862,6138	3371,939
14BUTANE	BENZ	1101,3941	2728,151
15PENTAN	BENZ	1578,0754	2551,308
BROMOETH	H2O	4943,656	2903,007
ETHYESTF	H2O	384,8819	2088,337
3METHTET	H2O	302,4214	2070,454
HEPTANOI	H2O	3900,481	3660,054
H2O	24DMHEXA	1240,8815	3493,146
1HEXANOL	H2O	-152,44264	4204,492
DIBROMET	H2O	1718,3576	2986,461
H2O	27DIMOCT	2070,454	3236,823
H2O	2METHOCT	1640,4672	3358,03
H2O	3METHOCT	1224,1907	3501,094
4M2PENTA	H2O	421,6414	2942,747
H2O	TRIDECAN	2382,413	3326,238
ETHACETA	H2O	462,1762	2201,596

ACETACME	H2O	1171,3365	1085,697
GLYCEROL	1OCTANOL	960,5158	1039,797
GLYCEROL	ACETONE	358,8522	1624,969
H2O	CYC6	8740,813	3975,987
H2O	BROMOBEN	4860,202	2624,827
H2O	223TMETB	2555,282	3069,915
H2O	BUTESTBU	1994,948	1095,831
H2O	CYCHEXEN	4846,293	2859,293
H2O	CYC5	4919,812	3360,017
H2O	BUTYLCYC	2670,528	3205,031
H2O	ETHYLCYC	2513,555	3226,888
H2O	IPROPCYC	2593,035	3234,836
H2O	26DM4HEP	4315,764	1295,127
H2O	1HEPTENE	2638,736	1996,935
H2O	HEXADECA	2457,919	3262,654
H2O	15HEXADI	2696,359	2330,751
H2O	2MHEXANE	2700,333	3290,472
H2O	1METHNAP	6350,452	2672,515
H2O	3CHPHENO	3753,443	-981,777
H2O	4CHPHENO	4818,475	-908,258
H2O	ACETACBU	4128,986	588,9468

Tabela 10.2: Lista das siglas dos componentes empregados, conforme seus em inglês. Adaptado de Gebreyohannes *et al.* (2014).

Siglas	Compostos
CYC5	cyclopentane
CYC6	cyclohexane
MCYC6	methyl cyclohexane
NC6	hexane
ETH	ethanol
MEO	methanol
3PENTANONE	3-pentanone
ACETONE	Acetone
CYCHEXANONE	Cyclohexanone
TOL	Toluene
CHLOROBENZ	chlorobenzene
MCYC5	methyl cyclopentane
ACTN	acetonitrile
BENZ	benzene
1BUT	1-butanol
BROMOBENZ	bromobenzene
DICHMETH	dichloromethane
H2O	Water
THIOPHENE	thiophene

MXYL	m-xylene
PHENOL	Phenol
DOCOSANE	Docosane
22DMBUTANE	2,2-DimethylButane
2MPENTANE	2-MethylPentane
GLYCEROL	Glycerol
ANILINE	Aniline
24DMPENTANE	2,4-Dimethyl pentane
3MPENTANE	3-Methyl pentane
3MHEPTANE	3-Methyl heptane
NONANE	Nonane
TETRADECANE	Tetradecane
1HEXANOL	1-Hexanol
DODECANE	Dodecane
ACETICACID	Acetic Acid
CYCHEXANOL	Cyclohexanol
2M2BUTENE	2-Methyl 2-Butene
14BUTANEDIOL	1,4-Butanediol
15PENTANEDIOL	1,5-Pentanediol
1DECANOL	1-Decanol
2AMINOETH	2-Amino Ethanol
ETHYBENZ	Ethyl Benzene
223TMETBUTANE	2,2,3-Trimethyl Butane
BUTESTBUTANACID	Butanoic Acid,Butyl Ester
2BUT	2-Butanol
22DM1BUTANOL	2,2-Dimethyl 1-Butanol
23DM2BUTANOL	2,3-Dimethyl 2-Butanol

33DM2BUTANOL	3,3-Dimethyl 2-Butanol
2M1BUTANOL	2-Methyl 1-Butanol
3M1BUTANOL	3-Methyl 1-Butanol
2M2BUTANOL	2-Methyl 2-Butanol
3M2BUTANONE	3-Methyl 2-Butanone
CYCHEXENE	Cyclohexene
BUTYLCYC5	Butyl Cyclopentane
ETHYLCYC5	Ethyl Cyclopentane
IPROPCYC5	Isopropyl Cyclopentane
1DODECANOL	1-Dodecanol
BROMOETHANE	Bromo Ethane
1122TCHLETHANE	1,1,2,2-Tetrachloro Ethane
111TCHLETHANE	1,1,1-trichloro ethane
112TCHLETHANE	1,1,2-trichloro ethane
ETHYESTFORACID	Formic Acid,Ethyl Ester
2METHHTETHYDFURAN	2-methyl tetrahydro furan
3METHHTETHYDFURAN	3-methyl tetrahydro furan
HEPTANOICACID	heptanoic acid
2HEPTANONE	2-heptanone
26DM4HEPTANONE	2,6-dimethyl 4-heptanone
1HEPTENE	1-heptene
HEXADECANE	Hexadecane
15HEXADIENE	1,5-hexadiene
24DMHEXANE	2,4-dimethyl hexane
2MHEXANE	2-methyl hexane
DINIHEXACID	hexanedioic acid,Dinitrile

HEXANOICACID	Hexanoic Acid
2HEXANOL	2-hexanol
3HEXANOL	3-hexanol
DIBROMETH	Dibromo Methane
TCHLMETH	tetrachloro methane
1METHNAPH	1-methyl naphthalene
1NONANOL	1-nonanol
27DIMOCTANE	2,7-dimethyl octane
2METHOCTANE	2-methyl octane
3METHOCTANE	3-methyl octane
3M2BUTANOL	3-Methyl 2-Butanol
1OCTANOL	1-Octanol
24PENTANEDIONE	2,4-Pentanedione
PENTANOICACID	Pentanoic Acid
ETHESTPENTACID	Pentanoic Acid,Ethyl Ester
1PENTANOL	1-Pentanol
3PENTANOL	3-Pentanol
23DM2PENTANOL	2,3-Dimethyl 2-Pentanol
24DM2PENTANOL	2,4-Dimethyl 2-Pentanol
22DM3PENTANOL	2,2-Dimethyl 3-Pentanol
24DM3PENTANOL	2,4-Dimethyl 3-Pentanol
3ETH3PENTANOL	3-Ethyl 3-Pentanol
2METH2PENTANOL	2-Methyl 2-Pentanol
3METH2PENTANOL	3-Methyl 2-Pentanol
4METH2PENTANOL	4-Methyl 2-Pentanol
3METH3PENTANOL	3-Methyl 3-Pentanol

2PENTANONE	2-Pentanone
24DM3PENTANONE	2,4-Dimethyl 3-Pentanone
3M2PENTANONE	3-Methyl 2-Pentanone
4M2PENTANONE	4-Methyl 2-Pentanone
4PENTEN1OL	4-Penten-1-ol
3CHPHENOL	3-Chloro Phenol
4CHPHENOL	4-Chloro Phenol
1ETHPIPERIDINE	1-Ethyl Piperidine
1NITROPIPERIDINE	1-Nitroso Piperidine
1PROPYLPIPERDINE	Piperidine,1-Propyl
2METHPROPANAL	2-Methyl Propanal
ETHESTPROPANACID	Propanoic Acid,Ethyl Ester
METESTPROPANACID	Propanoic Acid,Methyl Ester
PRESTPROPANACID	Propanoic Acid,Propyl Ester
2METH1PROPANOL	2-Methyl 1-Propanol
3ETH4METHPYRID	3-Ethyl 4-Methyl Pyridine
DNITSUCCINICACID	Succinic Acid,Dinitrile
TRIDECANE	Tridecane
ETHACETATE	ethyl acetate
ACETACBUTESTER	Acetic acid,butyl ester
33DM2BUTANONE	3,3-Dimethyl 2-Butanone
PENTADECANE	pentadecane

ACETACETHESTER	Acetic acid,ethyl ester
ACETACMETHESTER	Acetic acid,Methyl ester
FORACAMDIME	Formic Acid,Amide,N,N-Dimethyl
3BUTEN2ONE	3-Buten-2-One
ACETACPROESTER	Acetic acid,propyl ester
DETHESTOXALACID	Oxalic Acid,Diethyl Ester

11 Apêndice I

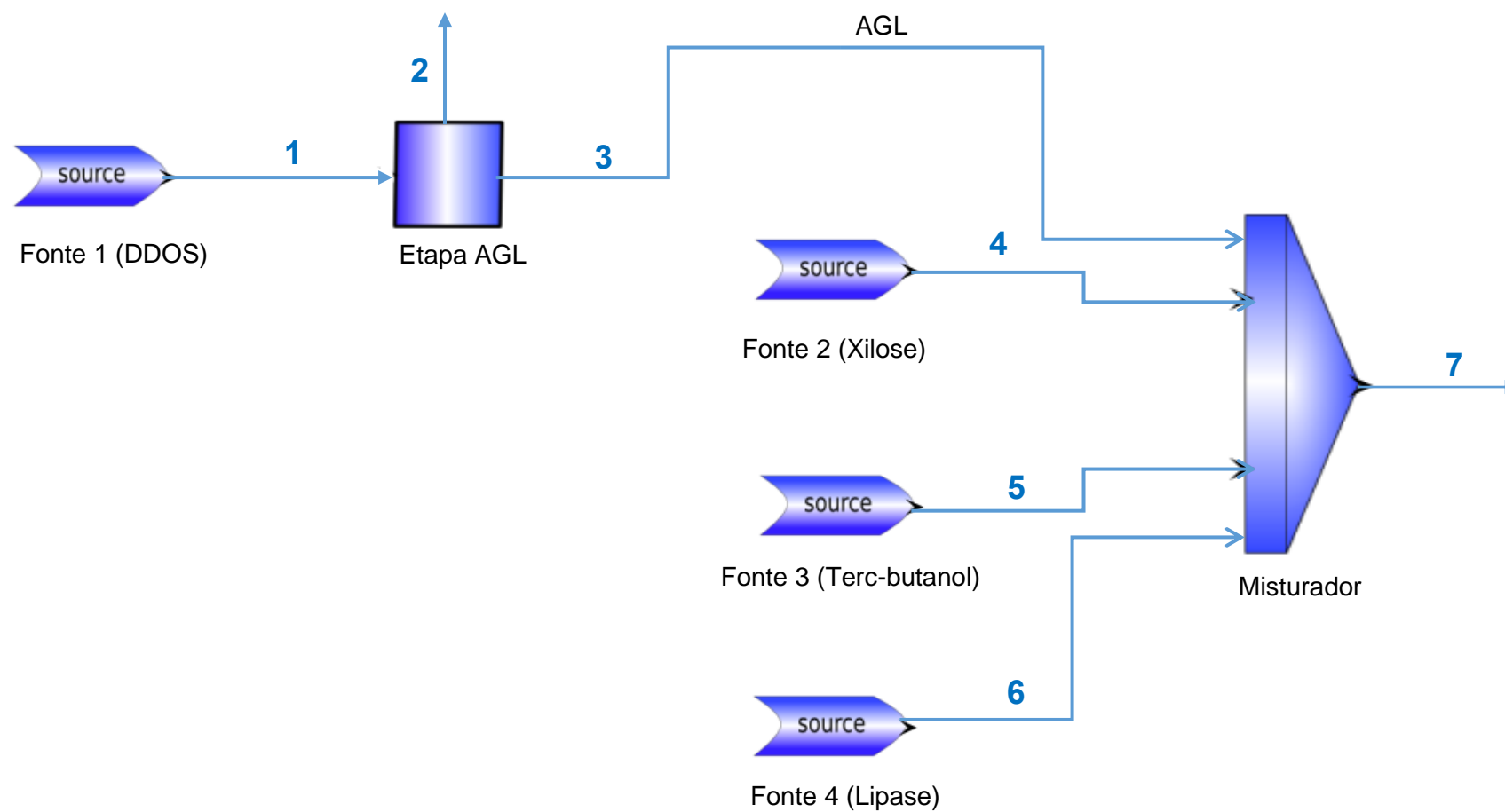


Figura 11.1: Representação da primeira etapa das rotas I e II sugeridas para produção de biossurfactantes.

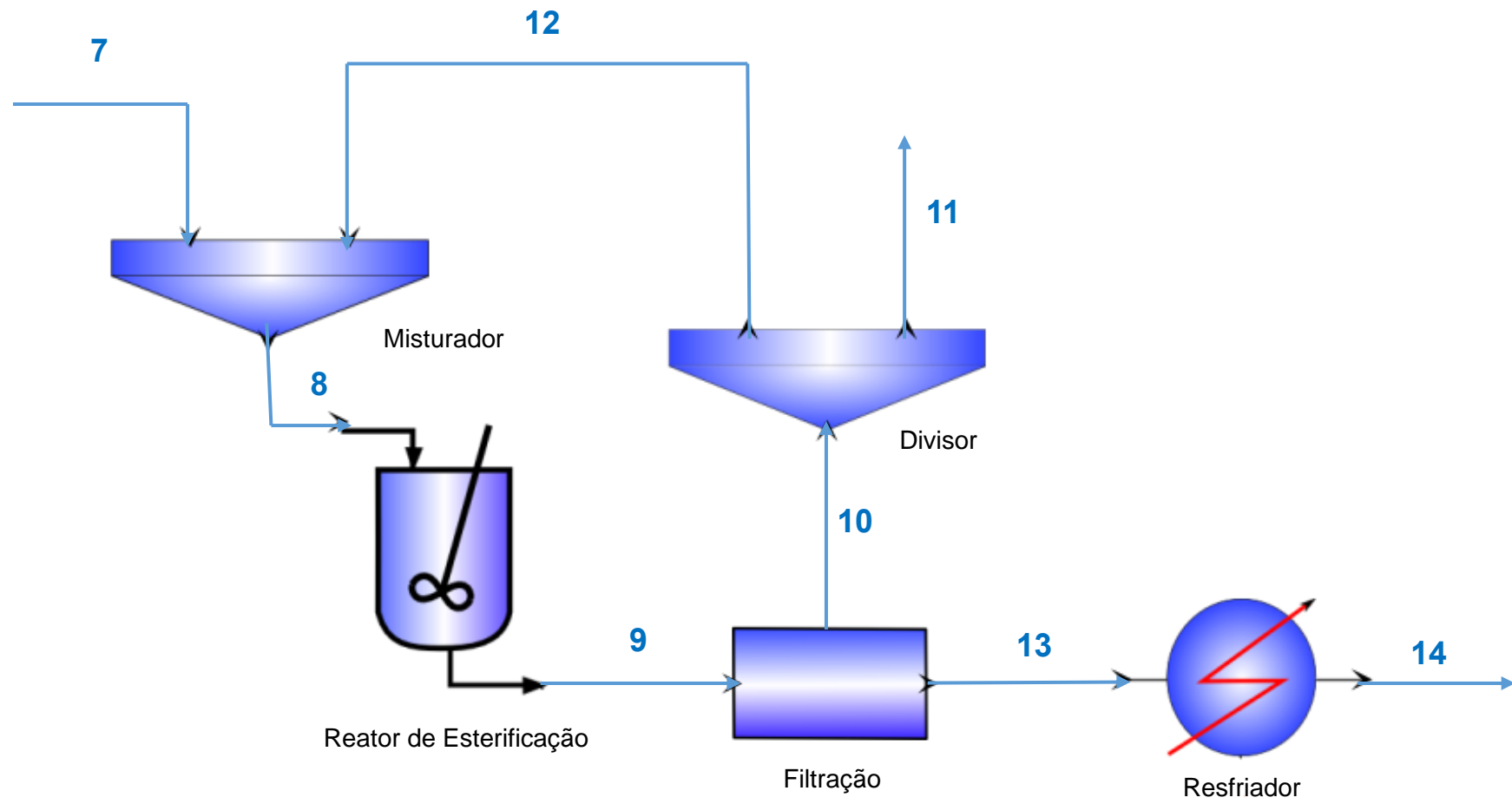


Figura 11.2: Representação da segunda etapa das rotas I e II sugeridas para produção de biosurfactantes.

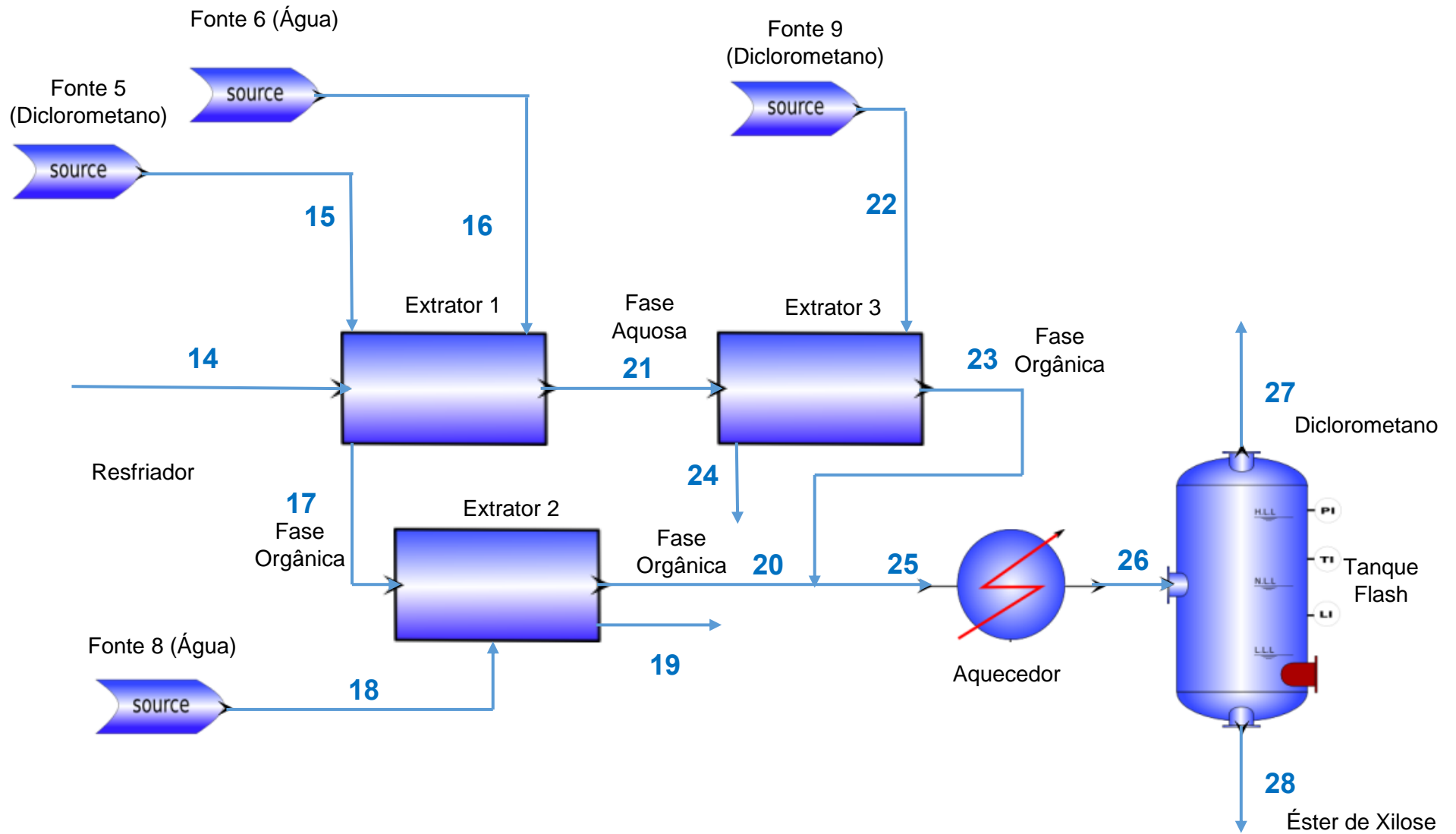


Figura 11.3: Representação da última etapa da rota I sugerida para produção de biossurfactantes.

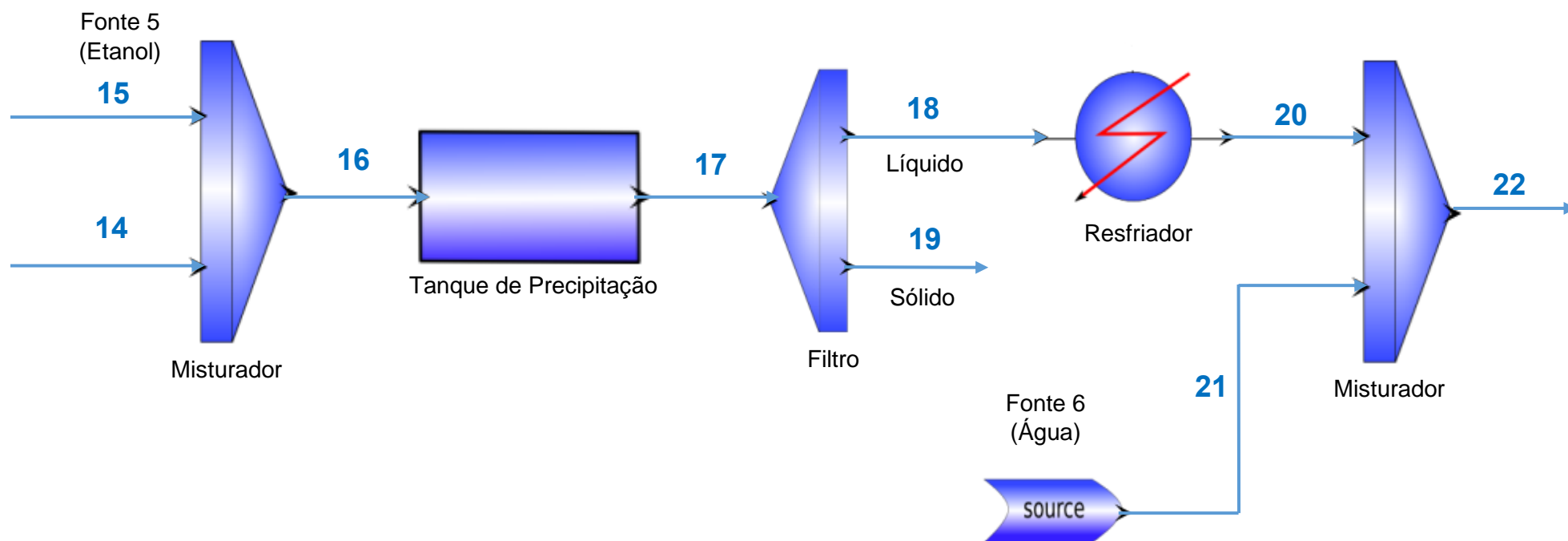


Figura 11.4: Representação da terceira etapa da rota II sugerida para produção de biossurfactantes.

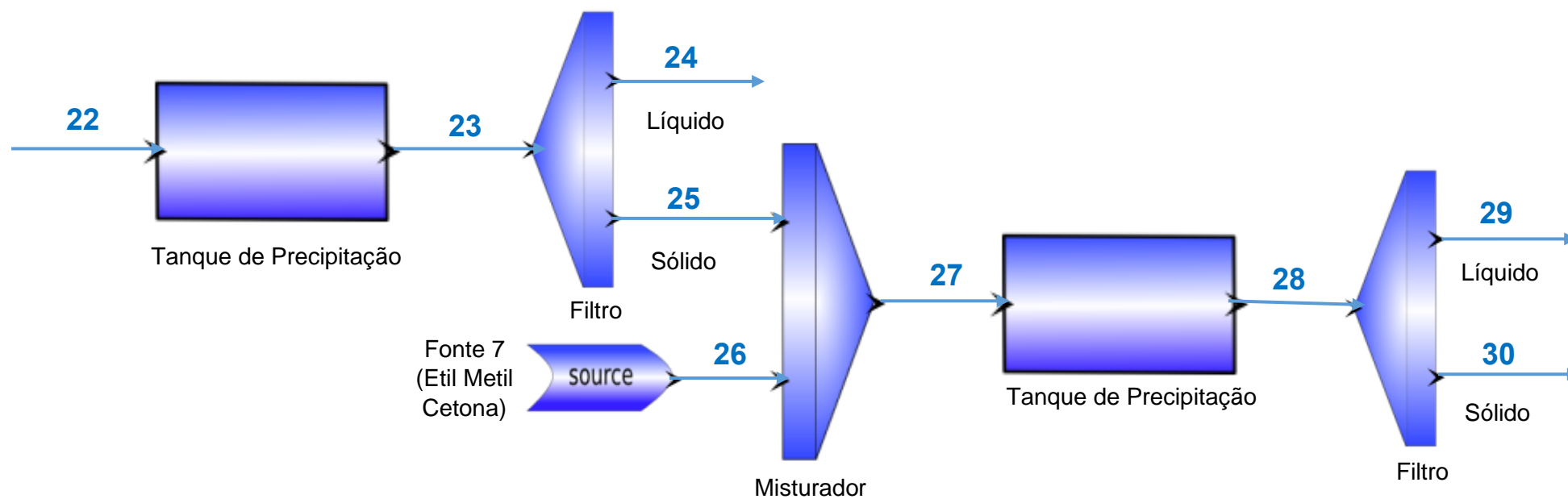


Figura 11.5: Representação da última etapa da rota II sugerida para produção de biosurfactantes.

12 Apêndice II

```
using "stoic_reactor";
using "mixer_and_splitter_m";
using "separator";
using "heater_m";
using "flash_m";
using "pump_m";
```

FlowSheet test_endo_stoic

```
##-----
* Declaracao de dispositivos (ou blocos contendo o modelo)
*-----*#
```

DEVICES

```
SS401 as main_sourceR;
SS501 as main_sourceR;
SS601 as main_sourceR;
SS701 as main_sourceR;
SS801 as main_sourceR;
SS901 as main_sourceR;
SS1001 as main_sourceR;

M101 as mixer_mL;
M201 as mixer_mL;
M301 as mixer_mL;

R101 as stoic_reactor;

SEP101 as sepl;

SPL101 as splitter_mR;

M401 as mixer_mL;

P101 as pump_mR;

HX101 as cooler_mRD;
```

M601 as mixer_mL;
 SEP201 as sepl;
 M701 as mixer_mL;
 SEP301 as sepl;
 M801 as mixer_mL;
 SEP401 as sepl;
 HX201 as cooler_mRD;

R201 as stoic_reactor;
 R301 as stoic_reactor;
 R401 as stoic_reactor;

#HX101Q as heat_sourceR;
 P101Q as power_sourceR;

#*-----
 * Especifica as conexoes entre os modelos
 -----#

CONNECTIONS

SS401.Outlet to M101.Inlet1;
 SS501.Outlet to M101.Inlet2;
 SS601.Outlet to M201.Inlet1;
 SS701.Outlet to M201.Inlet2;
 M101.Outlet to M301.Inlet1;
 M201.Outlet to M301.Inlet2;
 M301.Outlet to M401.Inlet1;
 R101.Outlet to SEP101.Inlet;

SEP101.OutletS to SPL101.Inlet;
 SPL101.Outlet2 to P101.Inlet;
 P101.Outlet to M401.Inlet2;

M401.Outlet to R101.Inlet;

 SEP101.OutletL to HX101.Inlet;
 P101Q.Outlet_p to P101.Inlet_p;

 HX101.Outlet to M601.Inlet1;
 SS801.Outlet to M601.Inlet2;
 M601.Outlet to R201.Inlet;
 R201.Outlet to SEP201.Inlet;
 SEP201.OutletL to HX201.Inlet;
 HX201.Outlet to M701.Inlet1;
 SS901.Outlet to M701.Inlet2;
 M701.Outlet to R301.Inlet;
 R301.Outlet to SEP301.Inlet;
 SEP301.OutletS to M801.Inlet1;
 SS1001.Outlet to M801.Inlet2;
 M801.Outlet to R401.Inlet;
 R401.Outlet to SEP401.Inlet;

#*-----
 * Especifica variaveis definidas no modelo
 -----#

SPECIFY

SS401.Fluid.F = 20 * 'kmol/h';
 SS401.Solid.F = 1E-6 * 'kmol/h';

 SS501.Fluid.F = 40 * 'kmol/h';
 SS501.Solid.F = 1E-6 * 'kmol/h';

 SS601.Fluid.F = 42 * 'kmol/h';
 SS601.Solid.F = 1E-6 * 'kmol/h';

SS701.Fluid.F = 1E-6 * 'kmol/h';

SS701.Solid.F = 1.92 * 'kmol/h';

SS801.Fluid.F = 0.52 * 'kmol/h';

SS801.Solid.F = 1E-6 * 'kmol/h';

SS901.Fluid.F = 0.3 * 'kmol/h';

SS901.Solid.F = 1E-6 * 'kmol/h';

SS1001.Fluid.F = 0.6 * 'kmol/h';

SS1001.Solid.F = 1E-6 * 'kmol/h';

SS401.T = (273.15 + 60) * 'K';

SS501.T = (273.15 + 60) * 'K';

SS601.T = (273.15 + 60) * 'K';

SS701.T = (273.15 + 60) * 'K';

SS801.T = (273.15+50) * 'K';

SS901.T = (273.15+25) * 'K';

SS1001.T = (273.15+25) * 'K';

SS401.P = 1 * 'atm';

SS501.P = 1 * 'atm';

SS601.P = 1 * 'atm';

SS701.P = 1 * 'atm';

SS801.P = 1 * 'atm';

SS901.P = 1 * 'atm';

SS1001.P = 1 * 'atm';

SS401.CompositionOfSolid(1) = 1;

SS401.CompositionOfSolid(2:4) = 0;

#Apenas Agl na fase liquida

SS401.CompositionOfFluid(2) = 1;

SS401.CompositionOfFluid(1) = 0;
SS401.CompositionOfFluid(3:7) = 0;

SS501.CompositionOfSolid(1) = 1;
SS501.CompositionOfSolid(2:4) = 0;
#Apenas Xilose na fase liquida
SS501.CompositionOfFluid(1) = 1;
SS501.CompositionOfFluid(2:7) = 0;

SS601.CompositionOfSolid(1) = 1;
SS601.CompositionOfSolid(2:4) = 0;
#Apenas terc butanol na fase liquida
SS601.CompositionOfFluid(4) = 1;
SS601.CompositionOfFluid(1:3) = 0;
SS601.CompositionOfFluid(5:7) = 0;

SS701.CompositionOfSolid(1) = 1;
SS701.CompositionOfSolid(2:4) = 0;
SS701.CompositionOfFluid(1) = 1;
SS701.CompositionOfFluid(2:7) = 0;

SS801.CompositionOfSolid(1) = 1;
SS801.CompositionOfSolid(2:4) = 0;
SS801.CompositionOfFluid(1:4) = 0;
SS801.CompositionOfFluid(5) = 1;
SS801.CompositionOfFluid(6:7) = 0;

SS901.CompositionOfSolid(1) = 1;
SS901.CompositionOfSolid(2:4) = 0;
SS901.CompositionOfFluid(1:5) = 0;
SS901.CompositionOfFluid(6) = 1;
SS901.CompositionOfFluid(7) = 0;

```
SS1001.CompositionOfSolid(1) = 1;  
SS1001.CompositionOfSolid(2:4) = 0;  
SS1001.CompositionOfFluid(1:6) = 0;  
SS1001.CompositionOfFluid(7) = 1;
```

```
# Dados do reator 101
```

```
R101.conv = [0.7];  
R101.T = (273.15 + 60) * 'K';  
R101.reac_time = 48 * 'h';
```

```
# Dados para o separador 101
```

```
SEP101.frac_sol = 0.99;  
SEP101.humidity = 0.1;
```

```
# Dados para o Split
```

```
SPL101.frac = 0.1;
```

```
# Dados para a Bomba 1
```

```
P101.Outlet.P = 1.1 * 'atm';  
P101.n = 0.5;
```

```
# Dados para o trocador 1
```

```
HX101.Pdrop = 0 * 'atm';  
HX101.Outlet.T = (273.15 + 50) * 'K';  
HX101.U = 0.69445 * 'kW/m^2/K';  
HX101.lmtd = 10 * 'K';
```

```
# Dados do reator 201
```

```
R201.conv = [0.95];#
```

```
R201.reac_time = 48 * 'h';
```

```
# Dados para o separador 2
```

```
SEP201.frac_sol = 0.99;
```

```
SEP201.humidity = 0.1;
```

```
# Dados para o trocador 2
```

```
HX201.Pdrop = 0 * 'atm';
```

```
HX201.Outlet.T = (273.15 + 25) * 'K';
```

```
HX201.U = 0.69445 * 'kW/m^2/K';
```

```
HX201.lmtd = 10 * 'K';
```

```
# Dados do reator 301
```

```
R301.conv(1) = [0.55];
```

```
R301.conv(2) = [0.9];
```

```
R301.conv(3) = [0.99];
```

```
R301.reac_time = 48 * 'h';
```

```
# Dados para o separador 3
```

```
SEP301.frac_sol = 0.99;
```

```
SEP301.humidity = 0.1;
```

```
# Dados do reator 401
```

```
R401.conv(1) = [0.3];
```

```
R401.reac_time = 48 * 'h';
```

Dados para o separador 4

SEP401.frac_sol = 0.99;

SEP401.humidity = 0.1;

EQUATIONS

R201.Outlet.T = R201.Inlet.T;

R301.Outlet.T = R301.Inlet.T;

R401.Outlet.T = R401.Inlet.T;

#*-----

#Parametros

-----#

PARAMETERS

PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties",
 Type="PP",
 Project = "E:\Usuário\Documents\UFSCar (Mestrado)\1 - Trabalhando\Teste
 novo\v2_2\Fluid_v2_2_xylose - Copia.vrtherm"

);

PPS as Plugin (Brief = "External Physical Properties",
 Type="PP",
 Project = "E:\Usuário\Documents\UFSCar (Mestrado)\1 - Trabalhando\Teste
 novo\v2_2\Solid_v2_2 - Copia - Copia.vrtherm"

);

NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components in the fluid
 phase");

NCompS as Integer (Brief = "Number of chemical components in the solid
 phase");

flu as ConstituentFluid(Symbol = " ", Protected = true);

```

sol as ConstituentSolid(Symbol = " ", Protected = true);
N as ConstituentFluid;
NS as ConstituentSolid;

```

```

#*-----
* Define o valor dos parametros declarados no modelo
*-----*#

```

```

SET

```

```

NComp = PP.NumberOfComponents();
NCompS = PPS.NumberOfComponents();

```

```

SS401.CompositionBasis = "Molar";
SS401.ValidPhases = "Liquid-Only";
SS501.CompositionBasis = "Molar";
SS501.ValidPhases = "Liquid-Only";
SS601.CompositionBasis = "Molar";
SS601.ValidPhases = "Liquid-Only";
SS701.CompositionBasis = "Molar";
SS701.ValidPhases = "Liquid-Only";

```

```

R101.NReac = 1;
R101.stoic (:,1) = [-1, -1, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0]; # Reacao de esterificacao

```

```

R101.h = [0] * 'kJ/kmol';
R101.density = 1000 * 'kg/m^3';

```

```

R101.limit = [2];

```

```

R201.NReac = 1;
R201.stoic (:,1) = [-1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0]; # Precipitacao da xilose

```

```

R201.h = [0] * 'kJ/kmol';

```

```
R201.density = 1000 * 'kg/m^3';
```

```
R201.limit = [1];
```

```
R301.NReac = 3;
```

```
R301.stoic (:,1) = [0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0]; # Precipitacao do AGL
```

```
R301.stoic (:,2) = [0, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1]; # Precipitacao do Ester
```

```
R301.stoic (:,3) = [1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 0]; # Xilose volta pra solucao na presenca  
de agua
```

```
R301.h = [0] * 'kJ/kmol';
```

```
R301.density = 1000 * 'kg/m^3';
```

```
R301.limit(1) = [2];
```

```
R301.limit(2) = [3];
```

```
R301.limit(3) = [9];
```

```
R401.NReac = 1;
```

```
R401.stoic (:,1) = [0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0]; # Solub do AGL
```

```
R401.h = [0] * 'kJ/kmol';
```

```
R401.density = 1000 * 'kg/m^3';
```

```
R401.limit(1) = [2];
```

```
##-----  
* Condicoes iniciais e opcoes de Solver  
*-----*#
```

```
OPTIONS
```

```
Dynamic = false;
```

```
Integration = "original";  
  NLSolver (File = "sundials", AbsoluteAccuracy = 1e-6, RelativeAccuracy = 1e-6,  
MaxIterations = 100);  
  GuessFile = "reactor.rlt";  
  
end
```