



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PARAIBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**JULLIÊNDRYOS ANDRÉ LUÍZ DA COSTA BARROS**

**MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE VITAMINA A EM**  
**BIORREATORES**

**JOÃO PESSOA - PB 2020**

**JULLIÊNDRYOS ANDRÉ LUÍZ DA COSTA BARROS**

**MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE VITAMINA A EM  
BIORREATORES**

Trabalho Final de Curso, apresentado à  
Coordenação do Curso de Engenharia  
Química, do Centro de Tecnologia, da  
Universidade Federal da Paraíba em  
cumprimento às exigências para obtenção do  
título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Profa. Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

**João Pessoa – 2020**

Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

B277m Barros, Julliendryos Andre Luiz da Costa.  
MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE VITAMINA A EM  
BIORREACTORES / Julliendryos Andre Luiz da Costa Barros.  
- João Pessoa, 2020.  
48 f. : il.

Orientação: Andrea Lopes de Oliveira Ferreira.  
TCC (Especialização) - UFPB/CT.

1. Carotenóides. 2. Rhodotorula. 3. Glutinis. 4.  
Manipueira. 5. Biorreatores. I. Ferreira, Andrea Lopes  
de Oliveira. II. Título.

UFPB/BC

JULLIENDRYOS ANDRÉ LUÍZ DA COSTA BARROS

MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE VITAMINA A EM  
BIORREATORES

Relatório Final de Trabalho Final de Curso  
apresentado à Coordenação do Curso de  
Engenharia Química da Universidade Federal  
da Paraíba como requisito parcial para  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química

Trabalho aprovado em: 03 de Abril de 2020

BANCA EXAMINADORA



Prof(a). Dr(a). ANDREA LOPES DE OLIVEIRA FERREIRA - DEQ/CT/ UFPB)  
(Orientadora e presidente da banca)



Dr. FRANKLIN PESSOA AGUIAR - DEQ/CT/ UFPB  
(Examinador)



Msc. FERNANDA DA SILVA OLIVEIRA  
(Examinador)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me ajudar em momentos difíceis, sempre me dando saúde e orientação para seguir em frente.

A minha mãe Maria José, meus irmãos e minhas sobrinhas que sempre me apoiaram e estiveram do meu lado.

A minha namorada Skarllat Joyce, que esteve presente sempre me dando apoio.

A minha grande orientadora Professora Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira.

A todos os amigos, com ênfase especial, André Brito, Camila Mesquita, Paulo Romero e Carlos Apolinário, que muito apoiaram e contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta graduação.

Aos membros da Banca Examinadora, por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o estudo de biorreatores em processos fermentativos para produção de carotenóides. Utilizaram-se modelos matemáticos cinéticos e os balanços de massa para cada configuração de biorreator proposto nesse estudo para posteriormente aplicá-los a uma linguagem computacional no software *Scilab*. Inicialmente, foram usados métodos laboratoriais pelo nosso grupo de pesquisa para a obtenção de dados experimentais dos carotenóides a partir da *Rhodotorula glutinis*, microrganismo utilizado em meios fermentados usando a manipueira como substrato principal. Após a obtenção dos dados experimentais, foi preciso determinar o ajuste correto e qual modelo matemático seria adequado para descrever melhor o comportamento cinético do nosso microrganismo e estudar seu desenvolvimento fermentativo para cada configuração de biorreator estudado nesse trabalho. Entre os modelos cinéticos disponíveis na literatura, foram selecionamos quatro, dentre eles o modelo de Monod, que considera apenas os efeitos do substrato limitante; outros modelos cinéticos apontam a inibição tanto por parte do substrato quanto por parte do produto. As inibições dos produtos poderão ser representadas pelos modelos de Levenspiel, Luong, Ghose e Thyagi, que propuseram em uma única equação a inibição do substrato e do produto. Os biorreatores utilizados nesse estudo são os de batelada alimentada e não alimentada, CSTR e PFR.

**Palavras-chaves:** carotenóides, *Rhodotorula glutinis*, manipueira, biorreatores.

## ABSTRACT

The objective of this work was the study of bioreactors in fermentative processes of carotenoid production. They used kinetic mathematical models and mass balances for each bioreactor configuration proposed in this study to later apply them to a computational language in the Scilab software. Initially, laboratory methods were used by our research group to obtain experimental data on carotenoids from *Rhodotorula glutinis*, a microorganism used in fermented media using manipueira as the main substrate. After obtaining the experimental data, it was necessary to determine the correct fit and which mathematical model would be appropriate to better describe the kinetic behavior of our microorganism and to study its fermentative development for each bioreactor configuration studied in this research project. There are numerous models to describe such kinetic behavior, in the literature we selected 4 (four) models, among them we have Monod, which considers only the effects of limiting substrate; Other kinetic models point to inhibition by both substrate and product. Product inhibitions may be represented by Levenspiel, Luong, Ghose and Thyagi models, which proposed substrate and product inhibition in a single equation. The bioreactors used in this study are the fed and non-fed batch, CSTR and PFR that will be presented later in the research project.

Keywords: carotenoids, *Rhodotorula glutinis*, manipueira, bioreactors.

## Sumário

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....                                   | 8  |
| 2. OBJETIVOS.....                                    | 14 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                        | 15 |
| 3.1 MODELOS CINÉTICOS.....                           | 15 |
| 3.2 BIORREATORES.....                                | 18 |
| 3.2.1 BATELADA.....                                  | 18 |
| 3.2.2 BATELADA ALIMENTADA.....                       | 19 |
| 3.2.3 REATOR CSTR.....                               | 20 |
| 3.3 REATORES NÃO-IDEAIS.....                         | 21 |
| 3.4 MÉTODO DOS MINIMOS QUADRADOS.....                | 22 |
| 3.5 MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT.....               | 23 |
| 4. METODOLOGIA.....                                  | 24 |
| 4.1. ALGORITIMO.....                                 | 24 |
| 4.2. ANALISE CINÉTICA E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS..... | 25 |
| 4.3.SIMULAÇÃO DO BIORREATOR.....                     | 29 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                      | 31 |
| 5.1. LEI DE VELOCIDADE.....                          | 31 |
| 5.2. CONVERSÃO.....                                  | 36 |
| 5.2.1. CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 25%.....          | 36 |
| 5.2.2. CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 50%.....          | 38 |
| 5.2.3. CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 75%.....          | 40 |
| 5.2.4. CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 100%.....         | 42 |
| 6. CONCLUSÕES.....                                   | 45 |
| 7. REFERÊNCIAS.....                                  | 46 |

## 1 INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), família das Euforbiáceas, representada na figura 1, é uma espécie que teve sua origem na América Latina e sua produção está voltada principalmente para o consumo humano. Mais de 80 países produzem mandioca, sendo que o Brasil participa com mais de 15% da produção mundial, com cerca de 25 milhões de toneladas de raízes.

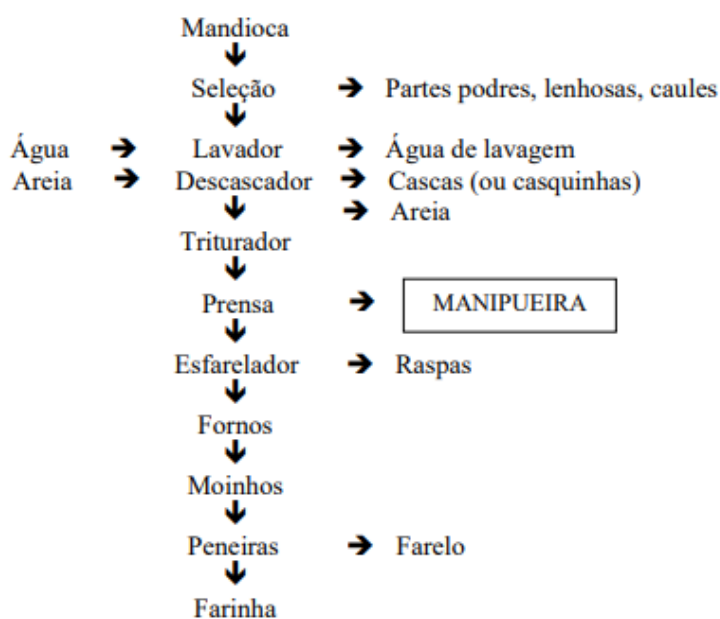
**Figura 1:** Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)



**Fonte:** Mundo boa forma, 2015.

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os Estados Brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do país, em termos de área cultivada, e o sexto em valor de produção (CAMILI; CABELLO, 2007). Na Figura 2 é apresentado o fluxograma da produção de farinha de mandioca.

**Figura 2:** Fluxograma da produção de farinha de mandioca.



Fonte: Del Bianchi, 1998.

A partir do ponto de vista ambiental, com a crescente produção industrial e o aumento dos resíduos tóxicos gerados, há uma crescente degradação do meio ambiente. Diante desse fato, novas políticas de redução deste problema ambiental são implantadas a cada instante. Como exemplos de iniciativas industriais para desacelerar esta poluição, temos criações de novas tecnologias e aproveitamento desse material descartado no meio ambiente.

Atualmente, uma alternativa que vem crescendo intensamente é o aproveitamento do material tóxico gerado no processo de fabricação do produto. A manipueira, resíduo líquido gerado nas indústrias de processamento de mandioca, se torna um poluente de muito gasto para estabilização por conter altas concentrações de matéria orgânica, notadamente carboidratos. Apresenta potencialidade de aplicação que simultaneamente resolveria o problema do seu manejo e ainda recuperaria recursos na sua utilização. A preocupação com o resíduo manipueira é bastante significativa, já que a produção da farinha de mandioca gera entre 267 a 419 litros desse resíduo para cada tonelada de raiz processada (CAMILI; CABELLO, 2007). Segundo Del Bianchi (1998), Uma indústria de médio porte processa, em média, cerca de 696 toneladas de raiz por mês, gerando cerca de 239 mil litros de manipueira por mês. (A Figura 3 representa a manipueira extraída da mandioca)

**Figura 3:** A manipueira residual da fabricação de farinha



**Fonte:** EEJAM-blogspot, 2011.

Uma forma bastante interessante para a solução deste problema é a utilização, como substrato, para a produção de biomoléculas através da fermentação por microrganismos. Essas biomoléculas carotenóides usadas em vários processos, como na indústria nutracêutica e

cosmecêutica, formam um dos mais importantes grupos de pigmentos naturais amplamente utilizados na indústria (JANECZKO *et al.*, 2014).

Os carotenóides são corantes naturais responsáveis pelas cores amarelas, laranja e vermelho utilizado nas indústrias alimentícia, farmacêutica, cosmecêutica e de ração. Além de seu amplo uso como corantes e no enriquecimento de alimentos, também são utilizados devido a sua atividade pró-vitâmica A e as propriedades que resultam em possíveis funções biológicas benéficas à saúde, tais como o fortalecimento do sistema imunológico e a diminuição do risco de doenças degenerativas (certos tipos de câncer, doenças cardiovasculares, degeneração macular e catarata) (NIIZU, 2003).

Dentre os microrganismos estudados para a produção de carotenóides destacam-se: *Rhodotorula*, *Phaffia rhodozyma*, *Sporobolomyces*, *Blakeslea trispora*, *Dunaliella salina* e *Haematococcus pluvialis*, sendo que os carotenóides naturais mais investigados são a astaxantina, betacaroteno, cantaxantina, toruleno e licopeno (VALDUGA *et al.*, 2009).

A *Rhodotorula glutinis* é um microrganismo interessante para produção fermentativa Representado na figura 3. Devido a alto teor de desenvolvimento com baixas taxas nutricionais, tornando-se assim bem conveniente na produção em escala industrial. Esta levedura é uma das que apresenta maior bioconversão em betacaroteno (maior atividade provitamina A). Além disso, o substrato, sendo um resíduo, reduz os custos do processo e a sua utilização se torna interessante como forma de biorremediação (DE JESUS, 2006).

**Figura 3:** *Rhodotorula glutinis*



**Fonte:** microenalimentos-blogspot, 2016.

Considerando uma alta taxa de conversão, substrato-produto, vemos que a cinética envolvida no processo é de extrema importância, sendo muito relevante o estudo deste processo para sua completa otimização industrial. Vale ressaltar que um bom modelo cinético

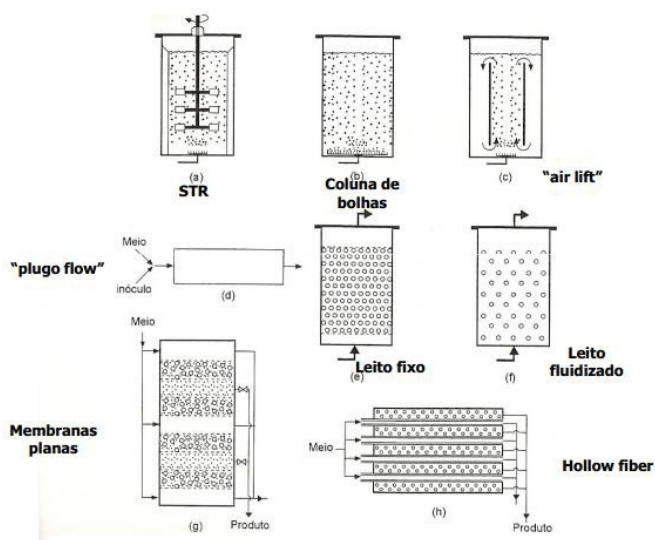
ajuda a descrever o comportamento do microrganismo e a viabilidade do processo ao qual foi designado, assim elaborando uma estratégia mais eficiente para produção e redução de custos.

Segundo Alves (1996), modelo cinético é um conjunto de relações, comumente usadas na forma de equações, entre as variáveis de interesse cinético no sistema a ser estudado. No caso da fermentação alcoólica, as variáveis de interesse são as concentrações de substrato, etanol, de células e de oxigênio, além dos fatores como pH e temperatura.

A modelagem matemática da cinética de fermentação tem como princípio que a velocidade de formação é proporcional à velocidade de crescimento celular, desde que se desconsidere a perda de viabilidade celular, que é fator significativo em altas concentrações celulares (ALVES, 1996). Para descrever o tipo de comportamento celular, a literatura apresenta diversos modelos cinéticos.

Uma forma de abordar todo esse estudo é por meio da produção do produto em biorreatores. Os biorreatores (figura 4) são equipamentos usados para converter matérias-primas em produtos utilizando microrganismos, células animais, células vegetais ou enzimas (CAMPESSI, 2007).

**FIGURA 4:** tipos de biorreatores



**FONTE:** profissaobiotec.com.br/biorreatores-como-eles-funcionam/ 2018.

Os biorreatores têm por objetivo proporcionar as condições adequadas de temperatura, pH, concentração de substrato, sais minerais, vitaminas e oxigênio (para organismo aeróbios) para que microrganismos e células cresçam e produzam os metabólitos de interesse (SCHUGERL, 1987).

Na indústria de fermentação, os biorreatores de tipo tanque agitado são os mais empregados. Algumas das razões são por assegurar correta distribuição dos nutrientes (homogeneização), um mínimo de morte celular resultante de adição de ácido e base concentrados para o controle de pH, uma confiável transferência de calor para controle da temperatura e de massa para o suprimento de oxigênio, e por fim a facilidade no aumento de escala (CHARLES,1985)

Os reatores de escoamento empistonado são reatores contínuos muito utilizados pela indústria devido à sua aplicabilidade a processos de larga escala. Reatores tubulares podem ser considerados reatores de comportamento ideal quando o escoamento em seu interior é empistonado, apresentando no sentido radial uma mistura perfeita e no sentido axial ausência de mistura (PEREIRA, 2017).

Os regimes de produção dos biorreatores podem ser por processos descontínuos onde temos reatores de batelada, processos contínuos, CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) ou PFR (Plug Flow Reactor), e batelada alimentada.

Nos processo descontínuo, o mosto é colocado de uma vez só junto com o inóculo. Ao formar a produção máxima, o processo é finalizado e o biorreator é esvaziado e limpo. As velocidades de consumo de substrato e crescimento celular variam ao longo do processo. Este regime de operação é o mais utilizado na indústria devido a facilidade de operação e controle de processo, embora não seja o processo com melhor rendimento (PEREIRA, 1999).

No processo continuo o substrato é adicionado continuamente de modo que sua concentração fique constante, ao mesmo tempo retira-se o mosto fermentado de modo que o volume total permaneça constante. A velocidade de crescimento e de consumo de substrato são constantes e vão depender da concentração do substrato limitante (PEREIRA, 1999).

O processo de batelada alimentada é na verdade um processo descontínuo semelhante ao de batelada, onde em determinado momento, inicia-se uma alimentação controlada do substrato. Este tipo de condução de processo tem vantagem em permitir um maior rendimento final, e de impedir inibição da formação de produtos por causa das concentrações iniciais elevadas de um substrato. (PEREIRA, 1999).

Os processos químicos dentro de uma indústria devem ser projetados de modo a serem economicamente viáveis, além de atender as necessidades deste processo (PEREIRA, 2017).

Para poder atingir a plenitude da fabricação, os reatores de uma indústria tornam-se objetos de suma importância ao longo dos processos produtivos. No que diz respeito aos

reatores, a otimização consiste – na maioria das vezes – em maximizar a geração de produtos desejados ou de maior valor agregado, gerando o melhor rendimento através dos menores custos (PEREIRA, 2017).

O objetivo deste estudo, a partir dos métodos experimentais, foi estudar os biorreatores e suas aplicações na produção de carotenóides através da fermentação da manipueira residual do processo de fabricação da farinha de mandioca, utilizando o microrganismo *Rhodotorula glutinis* no cultivo submerso, visando descrever seu comportamento em cada configuração de biorreator.

## **2.OBJETIVOS**

### **1. OBJETIVO GERAL.**

Descrever o comportamento cinético da *Rhodotorula glutinis* em cultivo submerso da manipueira e avaliar o crescimento do microrganismo em diferentes biorreatores.

### **2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Estudar a linguagem computacional usada no software Scilab.
- Buscar modelos cinéticos fermentativos na literatura para usar no microrganismo *Rhodotorula glutinis*.
- Implantar o método Levenberg-maquardt para otimização dos modelos selecionados.
- Avaliar todos os modelos usados e escolher o melhor que descreve o microrganismo.
- Simular os modelos estudados no software Scilab e aplica-los no balanço de massa do reator.
  - Comparar resultados de conversão obtidos para cada biorreator.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

#### 3.1 MODELOS CINÉTICOS

A importância da estimação de parâmetros cria a necessidade de formular modelos que permitam explicitar a extensão e percepção dos conhecimentos, explicar fenômenos e prever comportamentos, assim permitindo-se o homem compreender o ambiente que o cerca (SANTO, 2001).

De acordo com Bayley e Ollis (1986), os modelos cinéticos normalmente usados em fermentações, podem ser divididos em:

- Não-estruturados e não-segregados: nos quais a célula de microrganismos é considerada como soluto;
- Estruturados e não-segregados: onde as células são tratadas como indivíduos de múltiplos componentes, porém com composição média semelhante;
- Não-estruturados e segregados: onde as células são tratadas como seres individuais distintos, porém descritos por um único componente;
- Estruturados e segregados: onde as células de microrganismos são consideradas como indivíduos distintos e formados por múltiplos componentes.

O tipo de modelo mais encontrado na literatura para descrever a fermentação alcoólica é do tipo não-estruturado e não-segregado. A equação mais simples e popular para descrever o crescimento microbiano é a equação de Monod, que assume a presença de substrato como limitante para o crescimento. A cinética de Monod está apresentada na Equação 1 (HAN; LEVENSPIEL, 1988).

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \frac{S}{S+K_s} \quad (1)$$

Onde:

$\mu_{m\acute{a}x}$  é a máxima velocidade específica de crescimento celular;

$S$  é a concentração de substrato limitante;

$K_s$  a constante de Monod, que representa o valor de  $S$  no qual a velocidade específica de crescimento celular é a metade do seu valor máximo.

Sabe-se que a equação de Monod é normalmente usada como aproximação para descrever a cinética de crescimento microbiano, porém se constatou que além da limitação pelo substrato, há também efeitos inibidores na cinética da fermentação (PINHEIRO, 2011).

Contudo temos que levar em consideração a inibição por parte do produto, de acordo com o Luong (1985), pode-se dividir os modelos cinéticos que correlacionam a inibição pelo produto em 4 tipos:

I. Relação Linear:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \left( 1 - \frac{p}{p_{m\acute{a}x}} \right) \quad (2)$$

II. Relação Exponencial:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} e^{-k_2 p} \quad (3)$$

Onde:  $K_2$  é a constante de inibição empírica.

III. Relação Hiperbólica:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \left( \frac{1}{1 + \frac{p}{K_3}} \right) \quad (4)$$

Onde:  $K_3$  é a constante de inibição empírica.

IV. Relação Parabólica:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \left( 1 - \frac{p}{p_{m\acute{a}x}} \right)^{0,5} \quad (5)$$

Outro modelo utilizado para descrever o comportamento cinético do microrganismo é o de Levenspiel (1980), onde segundo ele, revisou e generalizou uma equação matemática para descrever o crescimento celular contendo um termo de inibição pelo produto, além de levar em consideração o efeito do substrato limitante ( $K_s$ ). Modelo dado pela equação (6).

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \left(1 - \frac{P}{P_{m\acute{a}x}}\right)^n \left(\frac{S}{S+K_S}\right) \quad (6)$$

Sendo:  $P_{m\acute{a}x}$  a concentração limite do produto inibidor. Levenspiel (1980), observou que, se temos um valor  $P$  muito menor que  $P_{m\acute{a}x}$ , a equação se reduz para a equação de Monod.

Ghose e Tyagi (1979) propuseram um modelo que descrevesse ao mesmo tempo a inibição causada pela concentração de substrato, como a causada pelo produto gerado do consumo desse substrato, dado pela equação (7). Esses modelos cinéticos foi o que apresentou melhores ajustes aos seus dados experimentais (GHOSE; TYAGI, 1979).

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{m\acute{a}x}}\right) \quad (7)$$

Tosetto e Andrietta (2002), propuseram um modelo semelhante ao de Ghose e Thyagi (1979), diferindo apenas pela adição de um expoente no termo de inibição pelo produto, onde os valores desse parâmetro assumem valores diferentes de 1.

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{m\acute{a}x}}\right)^n \quad (8)$$

O uso de modelos matemáticos que descrevam a cinética do processo fermentativo possibilita o projeto de uma planta de fermentação a partir da obtenção de condições ótimas de operação. Para a manutenção destas condições se faz necessária a escolha de uma estratégia de controle adequada. Isto pode ser adequadamente realizado pelo estudo prévio de modelagem da planta e simulação em computadores (ANDRIETTA; MAUGERI, 1994).

No campo de otimização, quadrados mínimos tem várias aplicações, destacando-se seu uso para ajuste de parâmetros de modelos frente a conjuntos de dados coletados em experimentos (GARDENGHI; SANTOS, 2013).

## 3.2 BIORREATORES

São grandes reatores que tem finalidade de obtenção de produto. Devem possuir todos os controles que permitam dar condições adequadas de crescimento ao microrganismo, monitorar a formação de produto e consumo de substrato. Nesse estudo vamos abordar 4 tipos de reatores bastante utilizados na indústria.

### 3.2.1 BATELADA

Segundo CARVALHO (2001), no modo de operação em batelada, durante o tempo de fermentação, não há entrada de meio no sistema. Pode-se ainda acrescentar antiespumante, e oxigênio, no caso de reações aeróbias. Se não ocorrer retirada de amostras, ou evaporação de produto, o volume reacional permanece constante durante todo o tempo. Este tipo de processo apresenta sérias desvantagens, como o tempo gasto para encher, esvaziar e esterilizar o equipamento, porém maior flexibilidade devido ao fato do mesmo equipamento estar disponível para produção de diversos produtos, de acordo com a necessidade. A alta concentração do substrato no início da fermentação pode causar inibição no crescimento do microrganismo e até mesmo repressão, levando a baixos valores de rendimento e produtividade. Assim, parte do substrato adicionado pode produzir de produtos sem interesse.

No reator em batelada, considera-se que nada é adicionado ao mesmo durante a fermentação, exceto anti-espumantes, controladores de pH e outros. Concentrações de nutrientes, células e produto variam ao longo do tempo e crescimento microbiano.

BAILEY et al. (1986) considerando um componente  $i$  em um reator operando em batelada, a variação do mesmo com o tempo é dada pela derivada que é numericamente igual à taxa de formação do mesmo, como consequência de reações. Isso pode ser escrito da forma apresentada na equação XX:

$$\frac{d}{dt}(V_R C_i) = V_R \cdot r_{fi} \quad (9)$$

$V_R$  é o volume reacional.

$C_i$  é a concentração molar do componente  $i$  no reator (moles/volume.tempo)

$r_{fi}$  é a velocidade de formação do componente  $i$  devido a reação (moles/volume.tempo)

Considerando que não há variação significativa de volume no reator durante o processo, sendo que nada é adicionado e a quantidade de amostra retirada é desprezível, assim como a quantidade de gás que deixa o reator, considera-se volume constante, e a equação XX torna-se:

$$\frac{dC_i}{dt} = r_{fi} \quad (10)$$

O termo  $r_{fi}$ , segundo BAILEY et al. (1986), está diretamente ligado às condições do microrganismo utilizado na fermentação e ao estado da população, como morfologia, composição e distribuição de idade das células. Ainda, isto está relacionado aos parâmetros ambientais que influenciam as reações, modificando consequentemente as taxas.

Para o modo em batelada, devemos considerar tudo dentro do reator, isto é, células vivas e mortas, consumo do substrato e formação de produto, então as equações de balanço de massa para todos os componentes citados são:

$$\frac{dX_V}{dt} = r_X - r_d \quad (11)$$

$$\frac{dX_d}{dt} = r_d \quad (12)$$

$$\frac{dS}{dt} = -r_S \quad (13)$$

$$\frac{dP}{dt} = r_P \quad (14)$$

Estas equações são derivadas com relação ao tempo de operação, resultando em consumo de substrato, formação de produto e crescimento celular em cada ciclo de fermentação na batelada.

### 3.2.2 BATELADA ALIMENTADA

Na batelada alimentada temos o mesmo princípio descontínuo, como o próprio nome diz, é adicionado mais uma nova parte de substrato até sua capacidade, sendo assim uma alimentação controlada do reator, no seu balanço de massa temos o efeito de diluição sendo representado pelas equações a seguir:

Balanço de células viáveis

$$\frac{dX_V}{dt} = r_X - r_d - \frac{F}{V} X_V \quad (15)$$

Balanço de células mortas

$$\frac{dX_d}{dt} = r_d - \frac{F}{V} X_V \quad (16)$$

Balanço de substrato

$$\frac{dS}{dt} = r_s - \frac{F}{V} (S_F - S) \quad (17)$$

Balanço de produto

$$\frac{dP}{dt} = r_p - \frac{F}{V} P \quad (18)$$

Variação de volume no reator

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (19)$$

Segundo (WANG, 2000) os modelos em batelada não são capazes de representar processo em batelada alimentada, já que o fluxo de entrada causa mudanças no comportamento morfológico dos microrganismos.

### 3.2.3 REATOR CSTR

O Reator agitado de mistura perfeita também é conhecido por Reator de Retromistura ou Reator de Mistura Completa (CSTR – *continuous-stirred tank reactor* ou CFSTR – *constant flow stirred tank reactor*) e bastante utilizado em processos industriais operado continuamente. Pelo fato desse reator ser considerado como mistura perfeita, cada variável é a mesma em cada ponto dentro do reator, não sendo dependentes da posição ou do tempo. Desse modo a temperatura e a concentração ou velocidade de reação são modeladas como idênticas em todo o reator, inclusive na saída (FOGLER, 2009).

Segundo (MUSHTAQ, 2014) Para reações de fase líquida o uso de tanques agitados é útil, pois em grande parte dos casos a intensa agitação é necessária à reação. Para um CSTR ideal a probabilidade de uma determinada concentração e temperatura deve ser a mesma em todos os pontos no interior do reator e na corrente de saída.

Os reatores CSTR Têm uma grande aplicação como equipamentos para pesquisa e desenvolvimento de estudos cinéticos. Certas situações experimentais podem ocorrer muito rapidamente em processos operados em modo batelada ou semi-batelada enquanto que em um

reator tipo CSTR, tais condições podem ser alcançadas e medidas em regime permanente (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

O balanço material para o CSTR segue pela equação (20):

$$F_{A0} - F_A + \int r_A dV = \frac{dN_A}{dt} \quad (20)$$

Em que  $F$  é o fluxo mássico da espécie A (M.T-1),

$t$  é o tempo (T) e  $N$  é dado em massa (M),

$V$  é o volume ( $L^3$ ),

$r$  é a velocidade de reação da espécie A.

Considerando que o CSTR seja operado em estado estacionário, conseqüentemente não haverá variações espaciais na velocidade de reação, sendo assim temos a equação de projeto para um CSTR:

$$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A} \quad (21)$$

Em que  $V$  é o volume do reator requerido para reduzir a vazão mássica da espécie A que entra, de  $F_{A0}$  para a vazão mássica de saída  $F_A$ , quando a espécie A que entra e está desaparecendo a uma velocidade  $-r_A$ .

### 3.3 REATORES NÃO-IDEAIS

Segundo (FOGLER,2009) frequentemente se observa comportamentos diferentes daqueles previstos pelos modelos ideais, requerendo maior análise. Em geral se utiliza a técnica da Distribuição de Tempos de Residência (DTR) para caracterizar as não idealidades dos reatores nos casos em que se busca diagnosticar problemas de um reator já em operação, para prever taxas de conversão ou concentração do efluente em reatores existentes quando uma nova reação for usada no reator, ou para dimensionar reatores a partir da análise de reatores de escala laboratorial.

Em reatores ideais, todas as moléculas permanecem no interior do reator exatamente o mesmo tempo (Tempo de Residência). Entretanto nos reatores reais as moléculas permanecem por tempos diferentes. No intuito de descrever as não idealidades de reatores tipo lagoa buscou se investigar e caracterizar a função distribuição de tempos de residência (DAVI, 2015).

De acordo com o (FOGLER, 2009,), Em um reator ideal, empistonado ou em batelada, todas as porções do material no reator tem o mesmo tempo de residência. Entretanto no caso de um CSTR, ocorre que algumas porções que entram no reator o deixam imediatamente por que o material está sendo retirado continuamente do reator, enquanto outras permanecem no reator por longos períodos, pois nem todo o material é removido de uma só vez. Contudo, parte sai do reator após permanecer um período de tempo em torno do tempo de residência médio. De maneira geral, em qualquer tipo de reator, a distribuição de tempos de residência é uma das mais importantes caracterizações do reator, pois pode afetar significativamente seu desempenho.

### 3.4 MÉTODO DOS MINIMOS QUADRADOS

O objetivo deste método é aproximar uma função  $f$  por outra  $g$ , escolhida de uma família de funções em duas situações distintas: no domínio discreto e no contínuo (CARDOSO, 2008).

No domínio contínuo a função  $f$  é dada por sua forma analítica ( $y = f(x)$ ).

Aproxima-se  $f(x)$ ,  $x \in [a, b]$ , por um polinômio de grau máximo  $m$ , isto é,

$$f(x) = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_mx_m = P_m(x) = g(x)$$

De tal modo que a distancia de  $P_m(x)$  e  $f$  seja mínima.

Usando a definição de distância, tem-se que os coeficientes  $a_0, a_1, \dots, a_m$  são tais que

$$\int_a^b [f(x) - P_m(x)]^2 dx \quad (24)$$

Seja a menor possível

No domínio discreto, a função  $f$  é dada por uma tabela de valores. Para a função dada por  $n + 1$  pares de pontos  $(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ , em que  $y_i = f(x_i), i = 0, 1, \dots, n$ , com os  $n + 1$  pontos distintos, determina-se um polinômio (com coeficientes reais)

$$f(x) = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_mx_m = P_m(x) = g(x)$$

De grau máximo  $m$  ( $m < n$ ) e tal que

$$\sum_{k=0}^n [y_k - P_m(x_k)]^2 \quad (25)$$

Seja mínima (CARDOSO, 2008).

### 3.5 MÉTODO DE LEVENBERG-MAQUARDT

A principal característica deste método é atacar a estrutura particular do problema. Originalmente, esta estratégia foi proposta por Levenberg (1944) e Marquardt (1963), e foi considerada precursora da técnica de regiões de confiança.

Dado um ponto  $X_c \in R^n$ , LMA trabalha com a aproximação

$$q_c(p) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \|J_c + F_c\|^2 \quad (26)$$

em torno de  $X_c$ , sendo  $F_c \in R^m$  o resíduo em  $X_c$  e  $j_c \in R^{m \times n}$  a jacobiana da função residual avaliada em  $X_c$ . Deste modo, o subproblema de região de confiança é um problema de quadrados mínimos lineares com passo restrito, cujas condições de otimização são dadas por

$$(j_c^T j_c + \lambda^* I) p^* = -j_c^T F_c \quad (26a)$$

$$\lambda^* (\|p^*\| - \Delta_c) = 0 \quad (26b)$$

$$\lambda^* \geq 0, \|p^*\| \leq \Delta_c. \quad (26c)$$

O sistema linear (9a) está bem definido somente se  $(j_c^T j_c + \lambda^* I)$  for definida positiva. Como  $j_c^T j_c$  é ao menos semi-definida positiva, então  $(j_c^T j_c + \lambda^* I)$  será definida positiva sempre que  $\lambda^* > 0$ . Em particular, podemos ter dificuldades numéricas, por mal condicionamento ou por singularidade, quando  $\lambda^* = 0$ . Neste caso, de acordo com (9b), Por outro lado, caso o problema possua solução na fronteira, é sempre possível encontrar  $\lambda^*$  que satisfaça  $\|p^*\| = \Delta_c$ . Assim sendo, consideramos

$$p(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} -(j_c^T j_c + \lambda I)^\dagger j_c^T F_c, \quad (27)$$

em que  $\dagger$  é a pseudoinversa de Moore-Penrose, e queremos encontrar  $\lambda^* \geq 0$  tal que

$$\|p(\lambda^*)\| = \Delta_c \quad (28)$$

A equação (11) é chamada de equação secular. Por conseguinte, nosso problema se reduz a encontrar um zero de uma equação em uma variável. Para tal, usaremos o Método de Newton, com algumas salvaguardas que serão apresentadas logo mais. Notemos que  $\lambda^*$  atua como um regularizador, ou seja, ele ajusta o sistema (9a) para que sempre exista uma solução  $p^*$ . É justamente essa a conexão de LMA com regiões de confiança. Segundo Levenberg (1944) e Marquardt (1963), originalmente, o parâmetro  $\lambda^*$  era computado de forma heurística. Com regiões de confiança, buscamos o multiplicador de Lagrange da restrição quadrática  $\lambda^* \geq 0$  de tal maneira que  $\|p^*\| = \Delta_c$ , salvo o caso particular em que a solução seja interna e então  $\lambda^* = 0$ .

## 4. METODOLOGIA

Ao iniciar nossos estudos, precisamos determinar um algoritmo para determinar qual modelo cinético vamos usar como lei de velocidade em nosso biorreator. O software usado é o Scilab, e o método para validar esse modelo cinético é Levenberg-Marquardt, consiste em uma otimização de processo usando mínimos quadrados usado em sistemas não-lineares. No Scilab existem rotinas pré-programadas, onde temos que utilizar nossos dados obtidos em laboratório e o modelo escolhido para análise cinética e posteriormente a nossa análise no biorreator.

### 4.1 ALGORITMO

O algoritmo foi desenvolvido em 3 partes lógicas para a execução do programa no software Scilab. O programa principal foi feito para a utilização dos dados experimentais e outros dois subprogramas foram feitos para a parte dos cálculos que o programa irá fazer.

O primeiro programa (Figura 5) utilizou os dados e chama os outros dois subprogramas para realização dos cálculos e gráficos e posteriormente irá plotar nossos gráficos para análise.

**FIGURA 5:** Programa principal Scilab.

```
1 %UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
2 %CENTRO DE TECNOLOGIA
3 %DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
4 %ALUNO: JULLIÊNDRYOS ANDRÉ LUIZ DA COSTA BARROS
5
6 - clc;clear all; close all; format long
7 %% MAIN PROGRAM
8 %DADOS
9 - xdata = [9.572012 8.880892 6.496528 7.377706 2.2254064 2.7230128 2.8612368];
10 - ydata = [-0.25833 -0.0625 -0.0875 -0.04028 0.13611 0.03056 0.01667];
11 - zdata = [5.733333333 4.7 5.233333333 4 6.733333333 7.266666667 7.466666667];
12 - tdata = [0 4 8 12 24 36 48];
13 - pdata= [xdata;zdata];
14 %Estimativas iniciais
15 - x0 = [0 0];
16 %Subprograma do Levenberg-Marquardt
17 - par = Batelada(xdata,ydata,zdata,tdata,pdata,x0);
18 %Subprograma do Biorreator
19 - CO = conv(par,xdata,zdata);
20 %Plot do gráfico
21 - plot(tdata,CO,'ko')
22 - hold on
23 - tlist = linspace(tdata(1),tdata(end));
24 - plot(tdata,CO,'b-')
25 - xlabel Tempo(t)
26 - ylabel Conversão(X)
27 - title('CONVERSÃO (X) X TEMPO (t)')
28 - legend('pontos','Levenspiel model')
29 - hold off
```

Fonte: Autoral.

O segundo subprograma, irá aplicar o método do Levenberg-Maquardt para sistema não-lineares, analisando os modelos que melhorem se ajustarem.

**FIGURA 6:** Subprograma Levenberg-Maquardt.

```

1      %UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
2      %CENTRO DE TECNOLOGIA
3      %DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
4      %ALUNO: JULLIÊNDRYOS ANDRÉ LUIZ DA COSTA BARROS
5
6      function x = Batelada(xdata,ydata,zdata,tdata,pdata,x0)
7          %Modelo cinético
8          fun = @(x,pdata) ((miMax*((1-(zdata./PMax)).^x(2))).*(xdata./(xdata+x(1))))-ydata;
9          %Otimização do processo (Levenberg-Marquardt)
10         options = optimoptions(@lsqnonlin,'Algorithm','trust-region-reflective');
11         [x] = lsqnonlin(fun,x0,[],[],options)
12
13         options.Algorithm = 'levenberg-marquardt';
14         [x] = lsqnonlin(fun,x0,[],[],options)

```

Fonte: Autoral.

Finalizando nosso algoritmo temos o programa utilizado para definir a conversão no nosso biorreator escolhido.

**FIGURA 7:** Subprograma Biorreator

```

1      %UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
2      %CENTRO DE TECNOLOGIA
3      %DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
4      %ALUNO: JULLIÊNDRYOS ANDRÉ LUIZ DA COSTA BARROS
5
6      function dxdt = conv(x,xdata,zdata)
7      % global  xdata zdata
8      %Cálculo da lei de velocidade (com parâmetros estimados na otimização)
9      Ra = (miMax*((1-(zdata./Pmax)).^x(2))).*(xdata./(xdata+x(1)));
10     fprintf('Valor de Ra: %f\n',Ra)
11     %Cálculo da conversão a partir do balanço de massa do biorreator
12     dxdt = -(Ra./xdata);
13     fprintf('Valor de X: %f\n',dxdt)

```

Fonte: Autoral.

Aplicando esse algoritmo desenvolvido para o estudo, pode-se ser aplicado para nossa análise cinética que será mais detalhado no tópico seguinte.

## 4.2 ANÁLISES CINÉTICAS E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

O estudo da análise cinética foi realizado com quatro concentrações diferentes. As concentrações, 25%, 50%, 75% e 100% respectivamente do meio de cultura foram submetidas a avaliações com quatro modelos cinéticos adquiridos da literatura. Os modelos cinéticos avaliados no estudo preliminar, Monod, Luong, Levenspiel e Ghose-Tyagi foram submetidos ao modelo de otimização de processo usado no estudo, Levenberg-Marquardt. Os dados a seguir (Tabela 1-4) foram obtidos no experimento e foram calculadas as derivadas das concentrações.

Tabela 1: Dados do experimento a 25%

| Tempo | Substrato 25% | Biomassa    | $\delta$ Substrato 25% | $\delta$ Biomassa |
|-------|---------------|-------------|------------------------|-------------------|
| 0     | 0,466506      | 0,4         | -0,0311                | 0,01667           |
| 4     | 0,3421044     | 0,466666667 | -0,01166               | 0,0125            |
| 8     | 0,3732048     | 0,5         | -0,01166               | -0,01667          |
| 12    | 0,2488032     | 0,333333333 | -0,01728               | 0,08472           |
| 24    | 0,207336      | 2,866666667 | -0,00317               | 0,1               |
| 36    | 0,17278       | 2,733333333 | -0,00504               | -0,00417          |
| 48    | 0,08639       | 2,766666667 | -0,0072                | 0,00278           |

Fonte: Autoral.

Tabela 2: Dados do experimento a 50%

| Tempo | Substrato 50% | Biomassa    | $\delta$ .Substrato 50% | $\delta$ .Biomassa |
|-------|---------------|-------------|-------------------------|--------------------|
| 0     | 3,88755       | 1,366666667 | -0,00778                | -0,16667           |
| 4     | 3,8564496     | 0,7         | -0,11094                | -0,00833           |
| 8     | 3             | 1,3         | -0,04456                | 0,0125             |
| 12    | 3,4999836     | 0,8         | -0,0063                 | 0,12222            |
| 24    | 1,848746      | 5,233333333 | -0,08752                | 0,1125             |
| 36    | 1,399518      | 3,5         | -0,05327                | -0,06944           |
| 48    | 0,570174      | 3,566666667 | -0,06911                | 0,00556            |

Fonte: Autoral.

Tabela 3: Dados do experimento a 75%

| Tempo | Substrato 75% | Biomassa    | $\delta$ .Substrato 75% | $\delta$ .Biomassa |
|-------|---------------|-------------|-------------------------|--------------------|
| 0     | 6,652528      | 3,266666667 | -0,32626                | -0,05              |
| 2     | 6             | 3,166666667 | -0,38861                | -0,04167           |
| 4     | 5,098074      | 3,1         | -0,15216                | -0,0375            |
| 8     | 5,684678      | 2,933333333 | -0,02346                | 0,15833            |
| 12    | 4,910398      | 4,366666667 | -0,1113                 | 0,22917            |
| 24    | 4,561972      | 5,566666667 | -0,02134                | 0,01667            |
| 48    | 4,234473      | 3,966666667 | -0,01365                | -0,06667           |

Fonte: Autoral

Tabela 4: Dados do experimento a 100%

| Tempo | Substrato 100% | Biomassa    | $\delta$ .Substrato 100% | $\delta$ .Biomassa |
|-------|----------------|-------------|--------------------------|--------------------|
| 0     | 9,572012       | 5,733333333 | -0,17278                 | -0,25833           |
| 4     | 8,880892       | 4,7         | -0,38444                 | -0,0625            |
| 8     | 6,496528       | 5,233333333 | -0,1879                  | -0,0875            |
| 12    | 7,377706       | 4           | -0,10453                 | -0,04028           |
| 24    | 2,2254064      | 6,733333333 | -0,19395                 | 0,13611            |
| 36    | 2,7230128      | 7,266666667 | 0,02649                  | 0,03056            |
| 48    | 2,8612368      | 7,466666667 | 0,01152                  | 0,01667            |

Fonte: Autoral.

A análise preliminar foi realizada com marcações de tempo em relação ao crescimento do microrganismo. Foram realizadas sete marcações no tempo para a análise cinética, aplicando a rotina do Levenberg-Marquardt, foi realizado um ajuste não-linear para cada marcação de tempo com 4 pontos de concentrações diferentes, gerando sete gráficos referente a cada tempo obtido pelo experimento.

Tabela 5: Ponto 1 Concentrações no tempo (t=0)

| Concentração% | Substrato | $\delta$ Substrato | $\delta$ Biomassa | Biomassa    |
|---------------|-----------|--------------------|-------------------|-------------|
| <b>25</b>     | 0,466506  | -0,0311            | 0,01667           | 0,4         |
| <b>50</b>     | 3,88755   | -0,00778           | -0,16667          | 1,366666667 |
| <b>75</b>     | 6,652528  | -0,32626           | -0,05             | 3,266666667 |
| <b>100</b>    | 9,572012  | -0,17278           | -0,25833          | 5,733333333 |

Fonte: Autoral.

Tabela 6: Ponto 2 Concentrações no tempo (t=4)

| Concentração% | Substrato | $\delta$ Substrato | $\delta$ Biomassa | Biomassa    |
|---------------|-----------|--------------------|-------------------|-------------|
| <b>25</b>     | 0,3421044 | -0,01166           | 0,0125            | 0,466666667 |
| <b>50</b>     | 3,8564496 | -0,11094           | -0,00833          | 0,7         |
| <b>75</b>     | 6         | -0,38861           | -0,04167          | 3,166666667 |
| <b>100</b>    | 8,880892  | -0,38444           | -0,0625           | 4,7         |

Fonte: Autoral.

Tabela 7: Ponto 3 Concentrações no tempo (t=8)

| Concentração % | Substrato | $\delta$ Substrato | $\delta$ Biomassa | Biomassa   |
|----------------|-----------|--------------------|-------------------|------------|
| <b>25</b>      | 0,3732048 | -0,01166           | -0,01667          | 0,5        |
| <b>50</b>      | 3         | -0,04456           | 0,0125            | 1,3        |
| <b>75</b>      | 5,098074  | -0,15216           | -0,0375           | 3,1        |
| <b>100</b>     | 6,496528  | -0,1879            | -0,0875           | 5,23333333 |

Fonte: Autoral.

Tabela 8: Ponto 4 Concentrações no tempo (t=12)

| Concentração % | Substrato | $\delta$ Substrato | $\delta$ Biomassa | Biomassa   |
|----------------|-----------|--------------------|-------------------|------------|
| <b>25</b>      | 0,2488032 | -0,01728           | 0,08472           | 0,33333333 |
| <b>50</b>      | 3,4999836 | -0,0063            | 0,12222           | 0,8        |
| <b>75</b>      | 5,684678  | -0,02346           | 0,15833           | 2,93333333 |
| <b>100</b>     | 7,377706  | -0,10453           | -0,04028          | 4          |

Fonte: Autoral.

Tabela 9: Ponto 5 Concentrações no tempo (t=24)

| Concentração % | Substrato | $\delta$ Substrato | $\delta$ Biomassa | Biomassa   |
|----------------|-----------|--------------------|-------------------|------------|
| <b>25</b>      | 0,207336  | -0,00317           | 0,1               | 2,86666666 |
| <b>50</b>      | 1,848746  | -0,08752           | 0,1125            | 5,23333333 |
| <b>75</b>      | 4,910398  | -0,1113            | 0,22917           | 4,36666667 |
| <b>100</b>     | 2,2254064 | -0,19395           | 0,13611           | 6,73333333 |

Fonte: Autoral.

Tabela 10: Ponto 6 Concentrações no tempo (t=36)

| Concentração % | Substrato | $\delta$ Substrato | $\delta$ Biomassa | Biomassa   |
|----------------|-----------|--------------------|-------------------|------------|
| <b>25</b>      | 0,17278   | -0,00504           | -0,00417          | 2,73333333 |
| <b>50</b>      | 1,399518  | -0,05327           | -0,06944          | 3,5        |
| <b>75</b>      | 4,561972  | -0,02134           | 0,01667           | 5,56666667 |
| <b>100</b>     | 2,7230128 | 0,02649            | 0,03056           | 7,26666667 |

Fonte: Autoral.

Tabela 11: Ponto 7 Concentrações no tempo (t=48)

| Concentração% | Substrato | $\delta$ Substrato | $\delta$ Biomassa | Biomassa   |
|---------------|-----------|--------------------|-------------------|------------|
| <b>25</b>     | 0,08639   | -0,0072            | 0,00278           | 2,76666667 |
| <b>50</b>     | 0,570174  | -0,06911           | 0,00556           | 3,56666667 |
| <b>75</b>     | 4,234473  | -0,01365           | -0,06667          | 3,96666667 |
| <b>100</b>    | 2,8612368 | 0,01152            | 0,01667           | 7,46666667 |

Fonte: Autoral

Cada gráfico analisado é composto de quatro pontos referente a cada concentração feita pelo estudo. Por fim, obtivemos parâmetros faltantes nos modelos cinéticos através do Levenberg-Marquardt.

### 4.3 SIMULAÇÃO DO BIORREATOR

Após encontrar o modelo cinético que melhor descreve o comportamento da *Rhodotorula glutinis* e obter os respectivos parâmetros restantes, o modelo em questão será nossa lei de velocidade no balanço do biorreator. Ao utilizar os parâmetros que obtivemos no nosso subprograma do Levenberg-Marquardt, podemos calcular a lei de velocidade para cada ponto do tempo e de concentração.

Neste estudo usaremos dois biorreatores para simular o crescimento do nosso microrganismo, Batelada e CSTR. As equações de projeto utilizadas na simulação foram algebricamente manipuladas para simplificar os cálculos e a escrita do subprograma do biorreator.

Para o biorreator Batelada a equação utilizada:

$$dX/dt = \frac{-Ra}{Ca0} \quad (29)$$

Para o biorreator CSTR a equação utilizada:

$$dX/dt = \frac{-Ra.V}{Fa0} \quad (30)$$

Sabendo que  $Fa0 = Ca0.v0$  temos:

$$dX/dt = \frac{-Ra.V}{Ca0.v0} \quad (31)$$

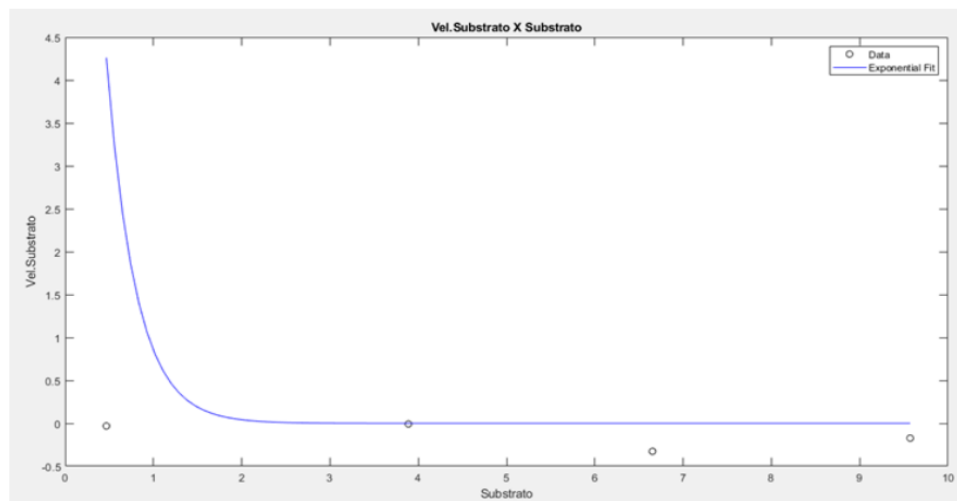
A vazão volumétrica adotada é uma faixa determinada por experimentos no laboratório. No próximo tópico apresentaremos os resultados obtidos na pesquisa e na simulação decorrente de todo o trabalho desenvolvido.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 LEI DE VELOCIDADE

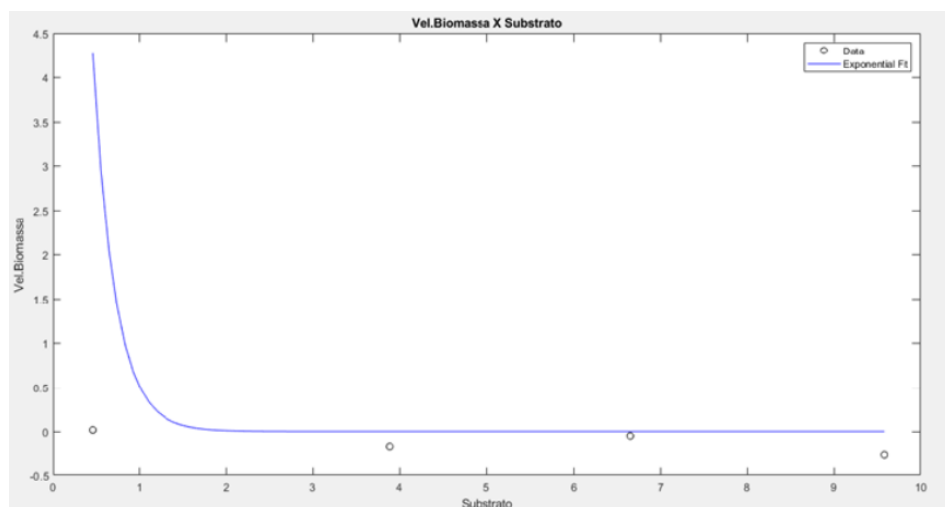
Os modelos cinéticos usados neste trabalho foram analisados no SCILAB. Para o SCILAB, os ajustes ficaram adequados, pois ao analisar preliminarmente a obtenção da lei de velocidade, constatou-se que o melhor ajuste foi o modelo cinético de Levenspiel. Para chegar nessa conclusão que nosso melhor modelo representa com maior eficiência o comportamento do microrganismo, utilizaram-se os dados apresentados das tabelas 5-11 e aplicamos o método de otimização de processos, Levenberg-Marquardt. A seguir temos o plot dos gráficos de nossos resultados, velocidade de Substrato Vs Substrato e velocidade de Biomassa Vs Substrato.

**Figura 8:** Ponto 1 Velocidade de Substrato Vs Substrato



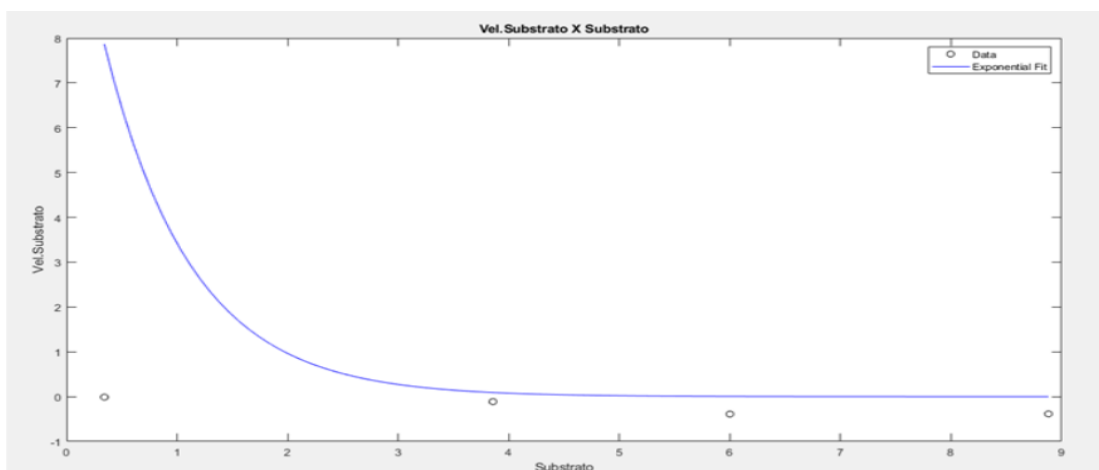
Fonte: Autoral

**Figura 9:** Ponto 1 Velocidade de Biomassa Vs Substrato



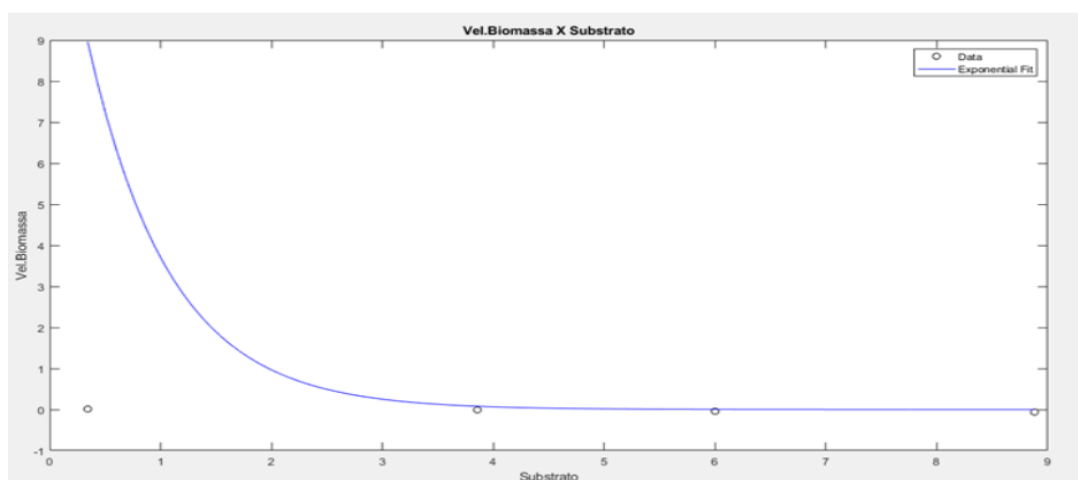
Fonte: Autoral.

**Figura 10:** Ponto 2 Velocidade de Substrato Vs Substrato



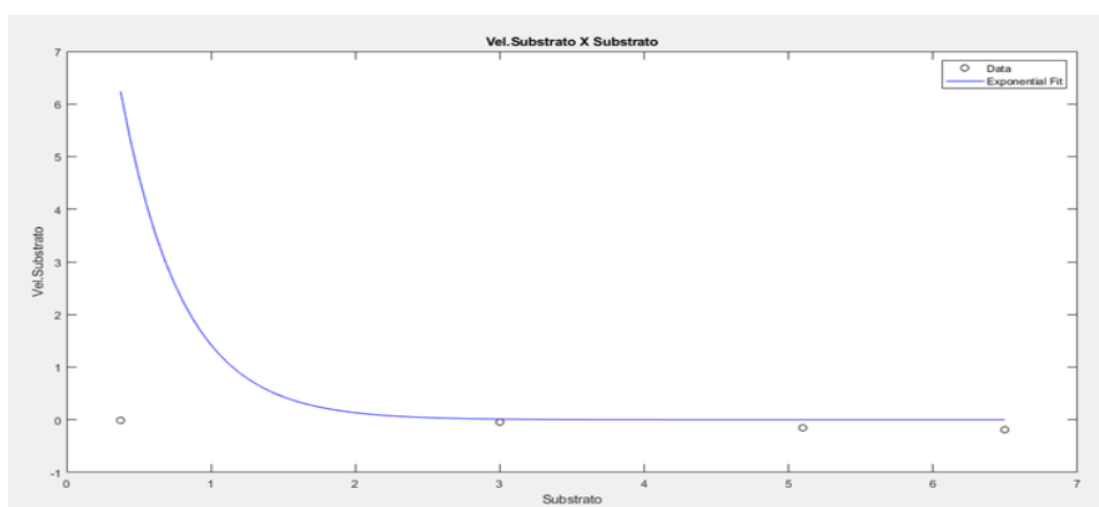
Fonte: Autoral.

**Figura 11:** Ponto 2 Velocidade de Biomassa Vs Substrato



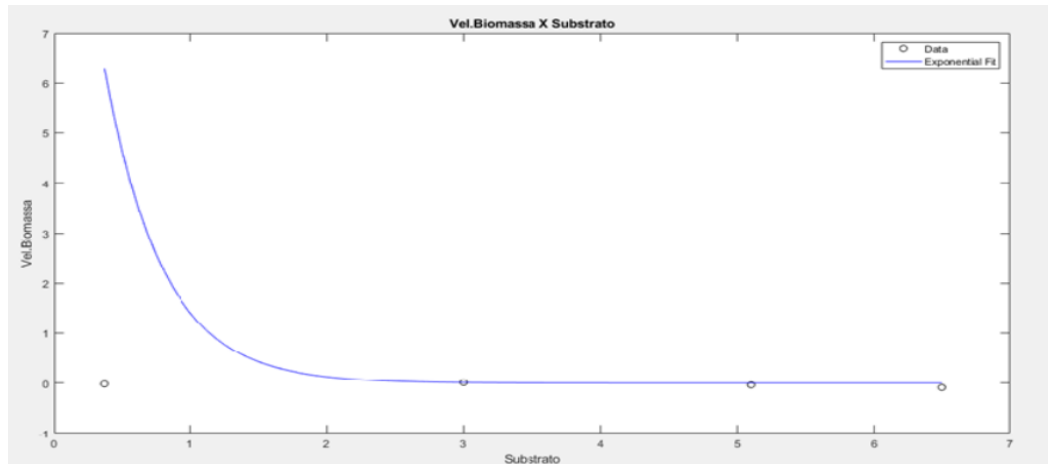
Fonte: Autoral.

**Figura 12:** Ponto 3 Velocidade de Substrato Vs Substrato



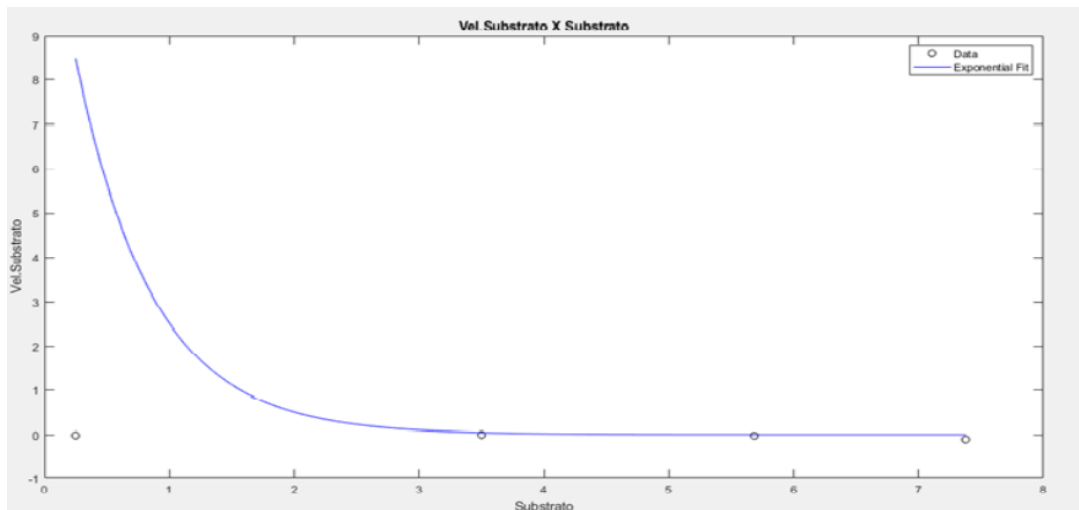
Fonte: Autoral.

**Figura 13:** Ponto 3 Velocidade de Biomassa Vs Substrato



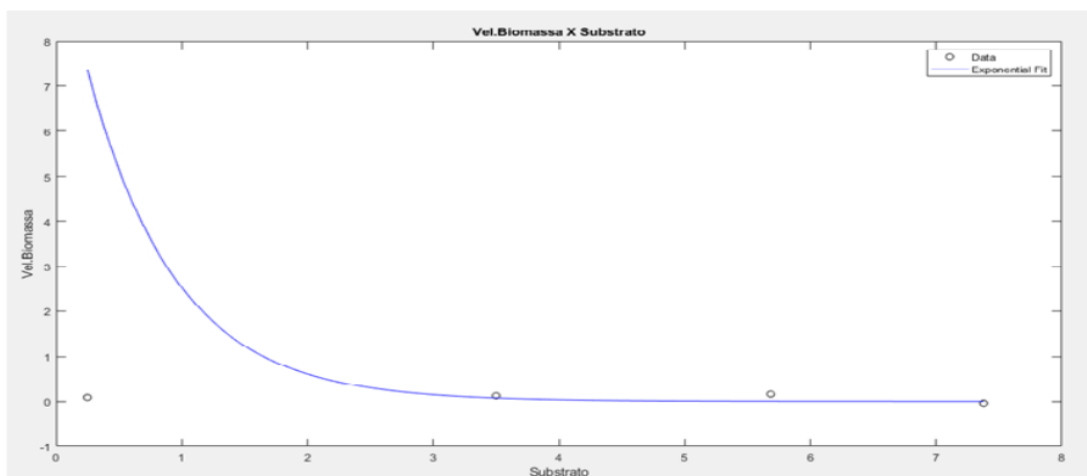
Fonte: Autoral.

**Figura 14:** Ponto 4 Velocidade de Substrato Vs Substrato



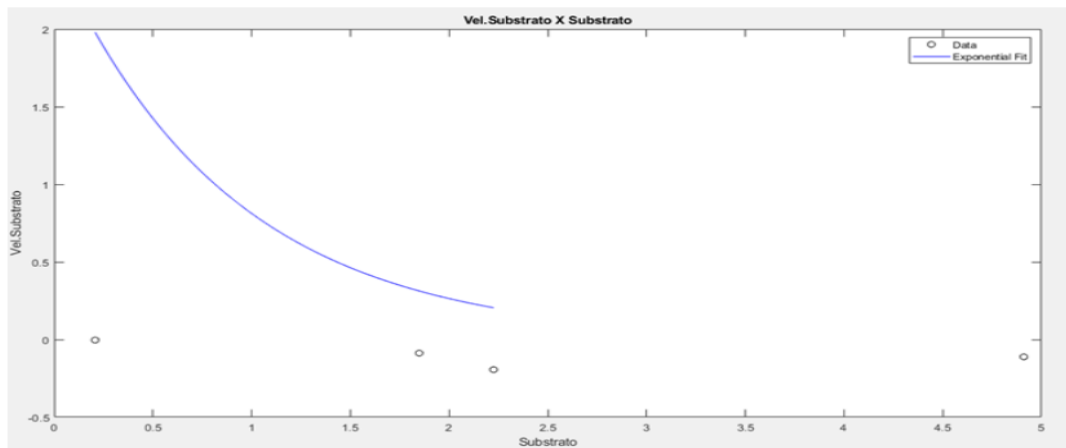
Fonte: Autoral.

**Figura 15:** Ponto 4 Velocidade de Biomassa Vs Substrato



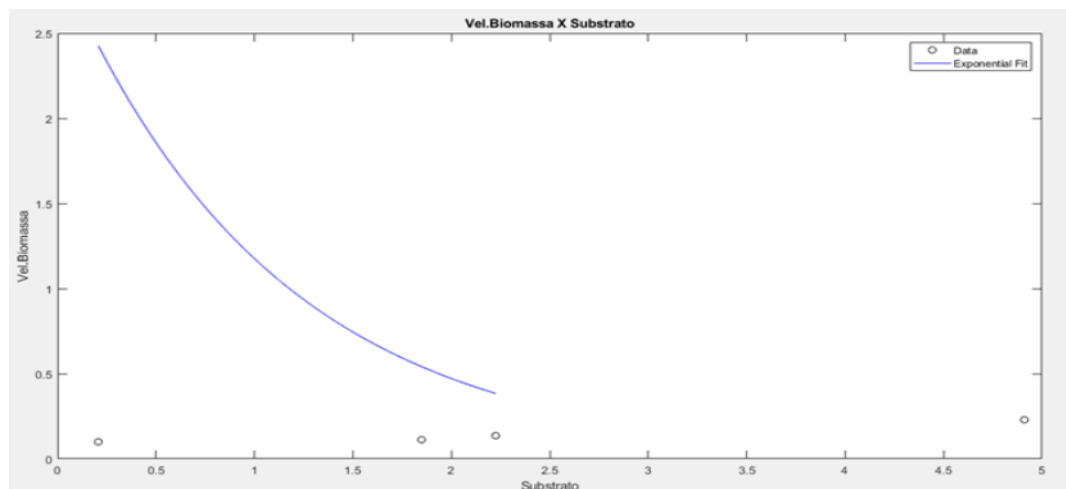
Fonte: Autoral.

**Figura 16:** Ponto 5 Velocidade de Substrato Vs Substrato



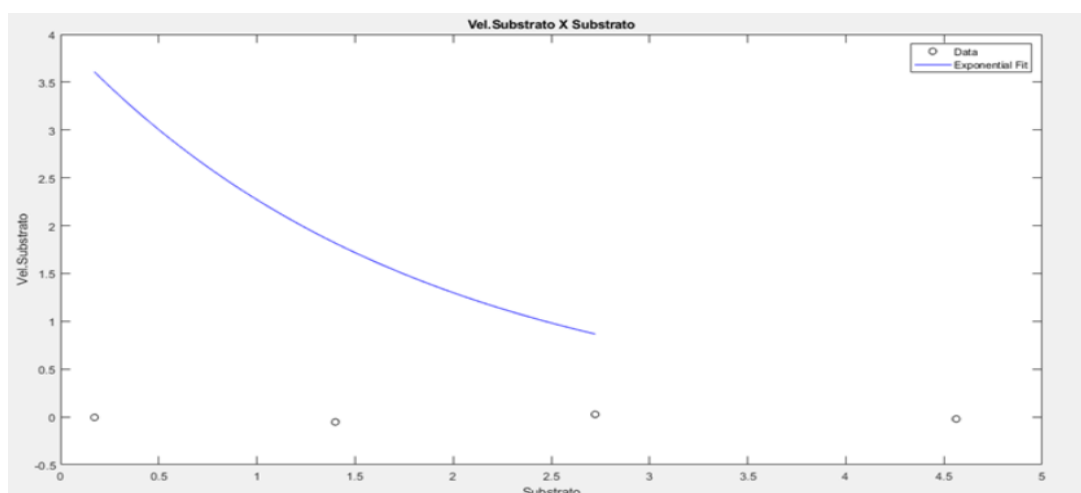
Fonte: Autoral.

**Figura 17:** Ponto 5 Velocidade de Biomassa Vs Substrato



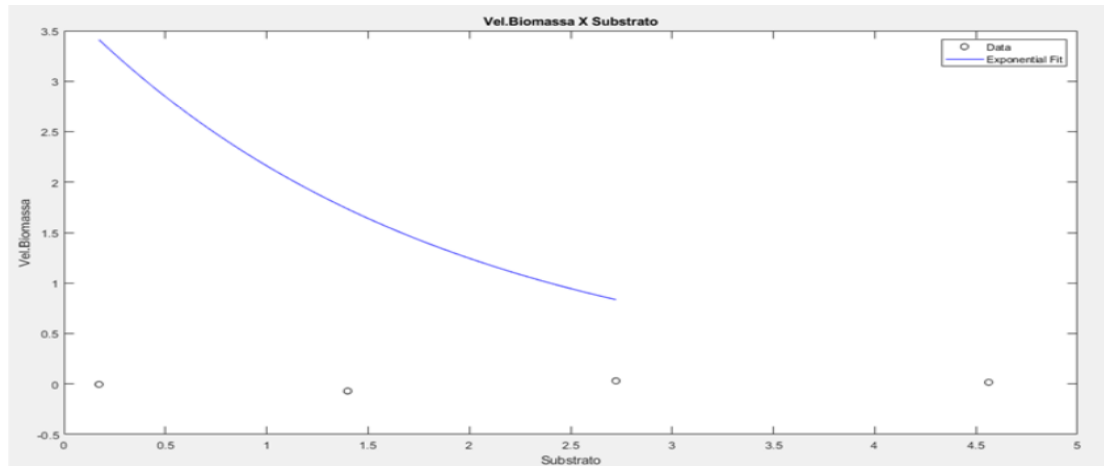
Fonte: Autoral.

**Figura 18:** Ponto 6 Velocidade de Substrato Vs Substrato



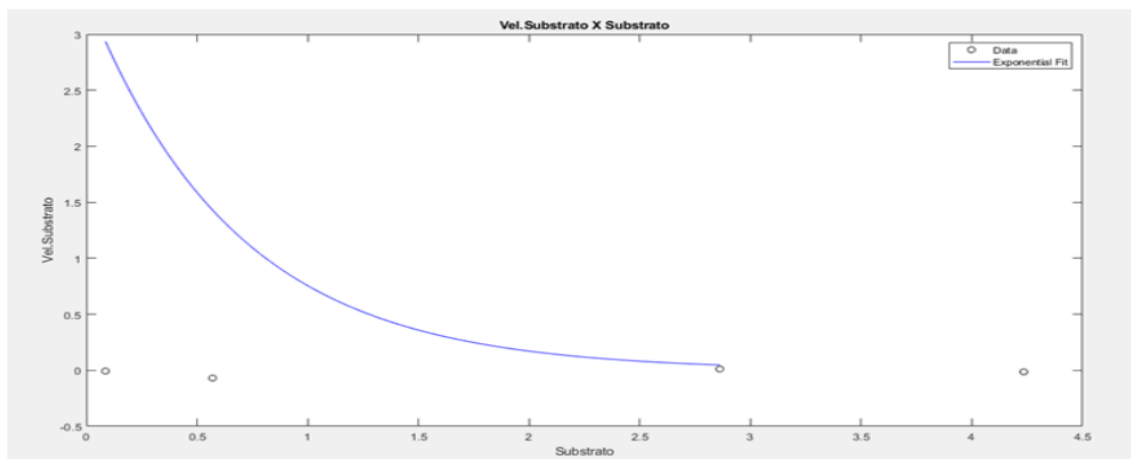
Fonte: Autoral.

**Figura 19:** Ponto 6 Velocidade de Biomassa Vs Substrato



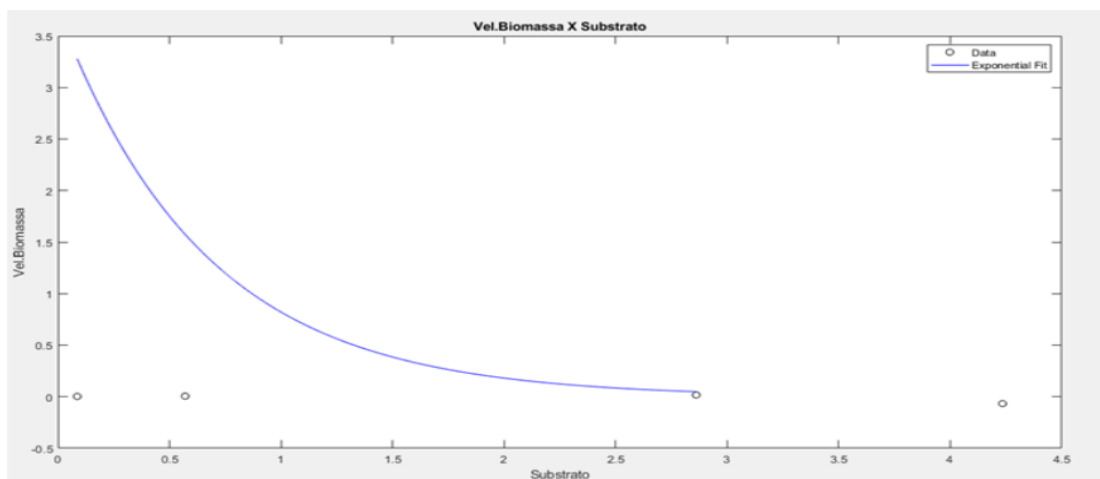
Fonte: Autoral.

**Figura 20:** Ponto 7 Velocidade de Substrato Vs Substrato



Fonte: Autoral.

**Figura 21:** Ponto 7 Velocidade de Biomassa Vs Substrato



Fonte: Autoral.

A seguir com o modelo já determinado e aplicaremos em dados experimentais obtidos com quatro concentrações diferentes. A seguir temos os resultados obtidos do ajuste do modelo cinético para cada concentração estudada.

## 5.2 CONVERSÃO

Os reatores estudados foram Batelada e CSTR, após o ajuste onde determinamos a lei de velocidade onde será utilizado na equação de projeto do reator e posteriormente os resultados de conversão para cada concentração estudada. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos (Tabela 12-19) de conversão para as concentrações de 25%, 50%, 75% e 100%.

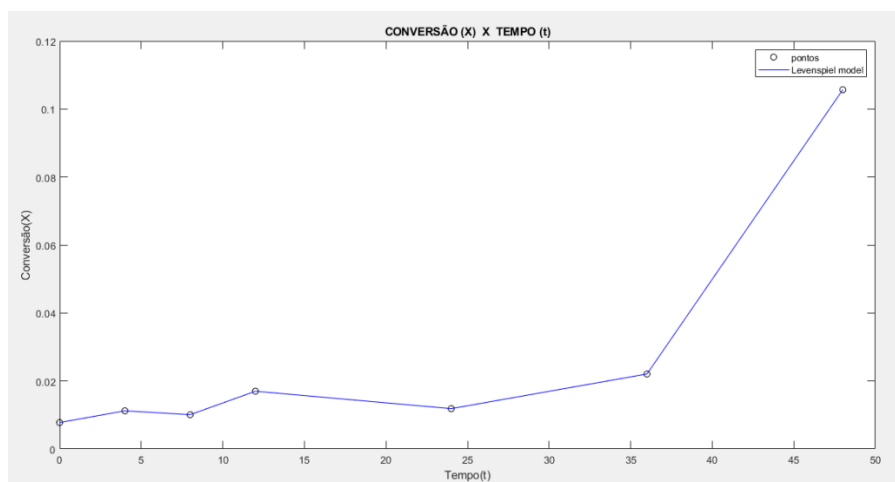
### 5.2.1 CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 25%

**Tabela 12: Velocidade de substrato X Substrato (25%)**

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0,007773           | 0,037017       |
| 4                  | 0,011226           | 0,053459       |
| 8                  | 0,010083           | 0,048014       |
| 12                 | 0,016989           | 0,0809         |
| 24                 | 0,011866           | 0,056503       |
| 36                 | 0,022058           | 0,105036       |
| 48                 | 0,105671           | 0,503197       |

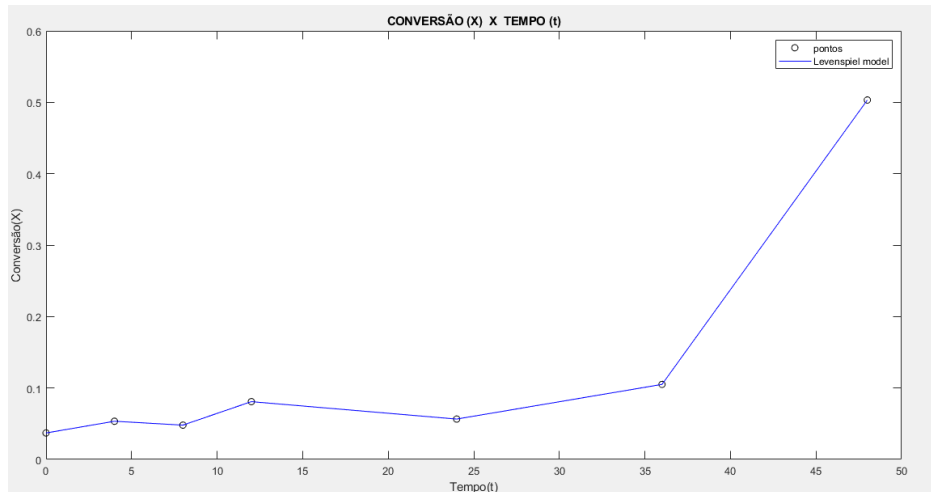
Fonte: Autoral.

**Figura 22: Velocidade de substrato X Substrato (25%) Batelada.**



Fonte: Autoral.

**Figura 23: Velocidade de substrato X Substrato (25%) CSTR.**



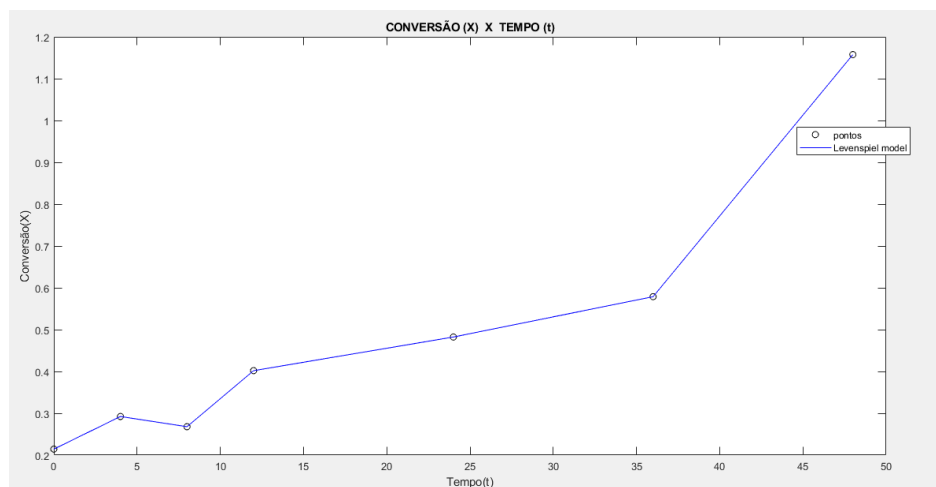
Fonte: Autoral.

**Tabela 13: Velocidade de Biomassa X Substrato (25%)**

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0.033510           | 0,159570       |
| 4                  | 0.035253           | 0,167871       |
| 8                  | 0.035085           | 0,167069       |
| 12                 | 0.035618           | 0,169611       |
| 24                 | 0.469738           | 0,236847       |
| 36                 | 0.113112           | 0,538629       |
| 48                 | 0.129937           | 0,618749       |

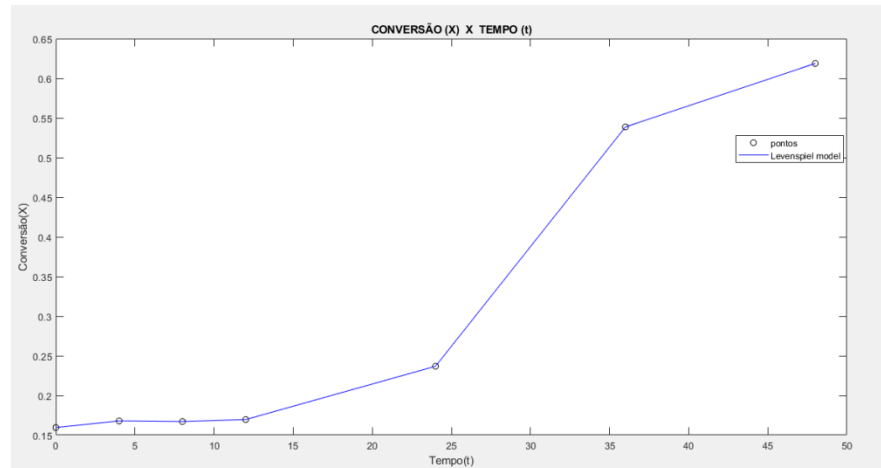
Fonte: Autoral.

**Figura 24: Velocidade de Biomassa X Substrato (25%) Batelada.**



Fonte: Autoral.

**Figura 25 :** Velocidade de Biomassa X Substrato (25%) CSTR.



Fonte: Autoral.

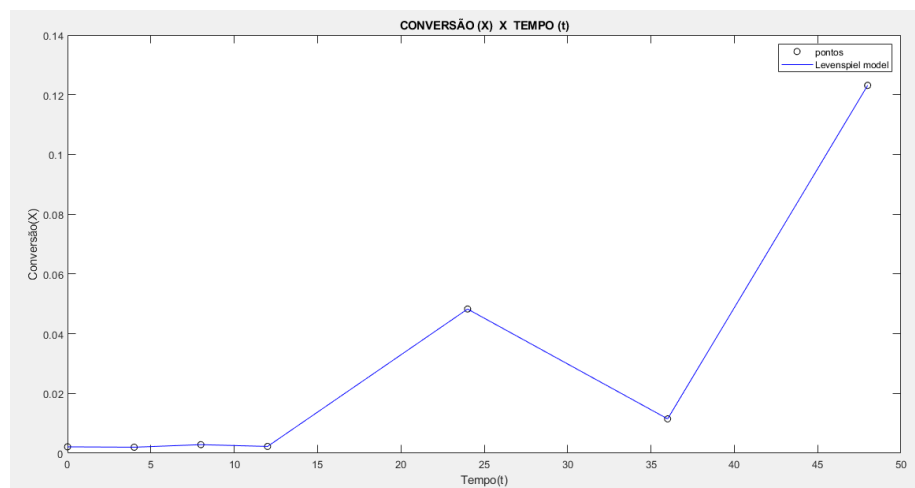
## 5.2.2 CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 50%

**Tabela 14: Velocidade de substrato X Substrato (50%)**

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0,00213            | 0,009440       |
| 4                  | 0,001996           | 0,009220       |
| 8                  | 0,002858           | 0,012753       |
| 12                 | 0,002255           | 0,010365       |
| 24                 | 0,048264           | 0,227212       |
| 36                 | 0,011484           | 0,042110       |
| 48                 | 0,123151           | 0,583907       |

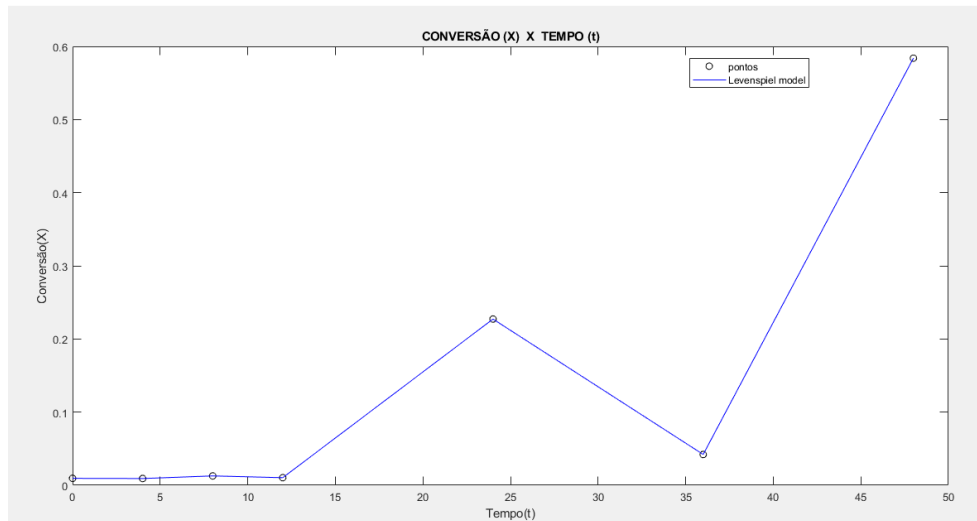
Fonte: Autoral.

**Figura 26:** Velocidade de substrato X Substrato (50%) Batelada.



Fonte: Autoral.

**Figura 27: Velocidade de substrato X Substrato (50%) CSTR.**



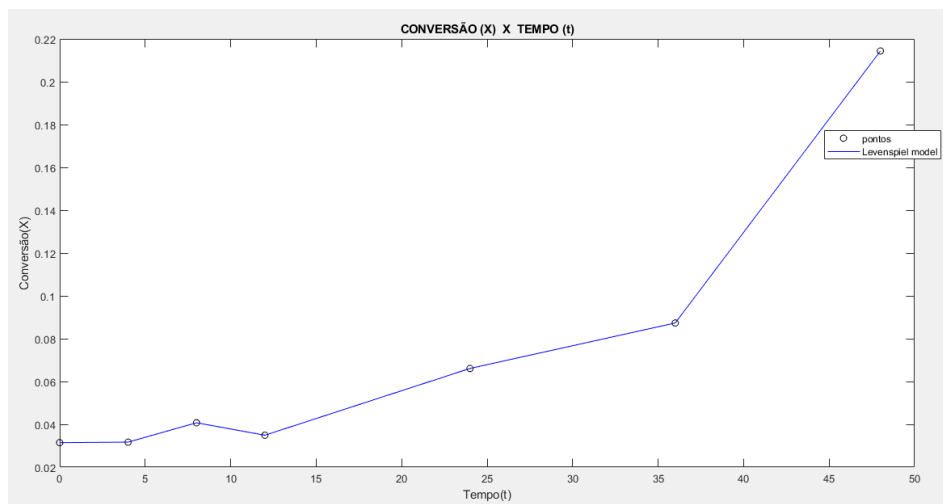
Fonte: Autoral.

**Tabela 15: Velocidade de Biomassa X Substrato (50%)**

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0,031439           | 0,029324       |
| 4                  | 0,031692           | 0,031335       |
| 8                  | 0,04074            | 0,031100       |
| 12                 | 0,03492            | 0,031697       |
| 24                 | 0,06611            | 0,002496       |
| 36                 | 0,08733            | 0,024679       |
| 48                 | 0,214356           | 0,025705       |

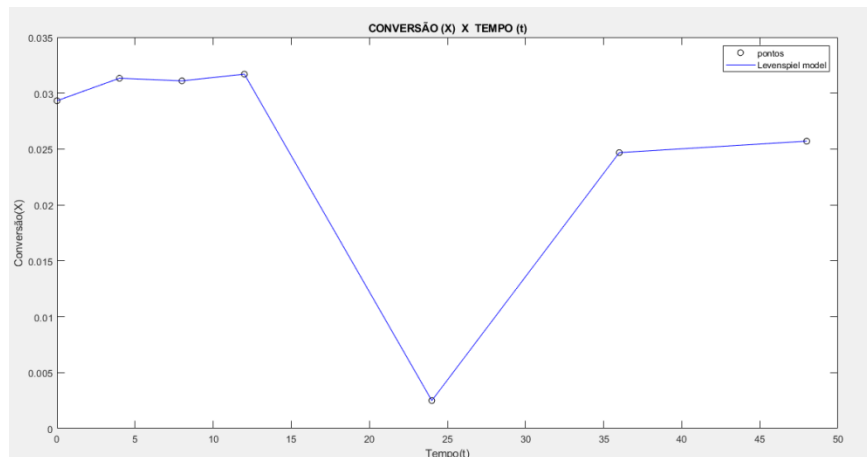
Fonte: Autoral.

**Figura 28: Velocidade de Biomassa × Substrato (50%) Batelada.**



Fonte: Autoral.

**Figura 29:** Velocidade de Biomassa × Substrato (50%) CSTR.



Fonte: Autoral.

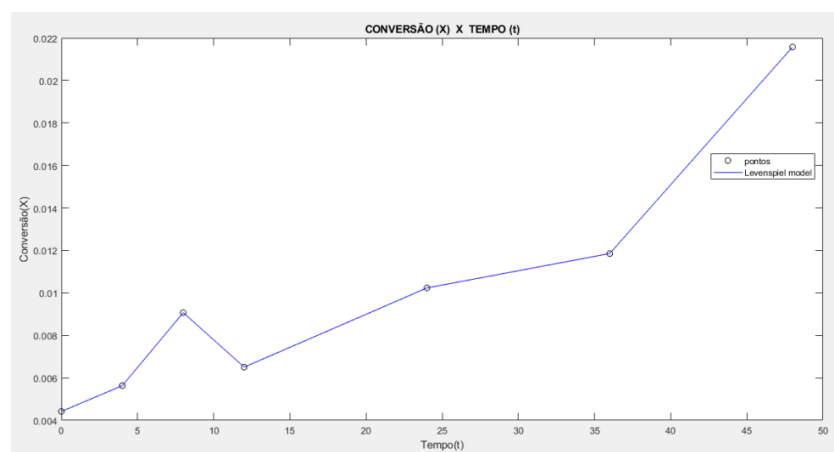
### 5.2.3 CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 75%

**Tabela 16:** Velocidade de substrato X Substrato (75%)

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0,004417           | 0,021116       |
| 4                  | 0,005632           | 0,026860       |
| 8                  | 0,009068           | 0,043011       |
| 12                 | 0,006504           | 0,030941       |
| 24                 | 0,010233           | 0,048859       |
| 36                 | 0,011851           | 0,063259       |
| 48                 | 0,021574           | 0,100929       |

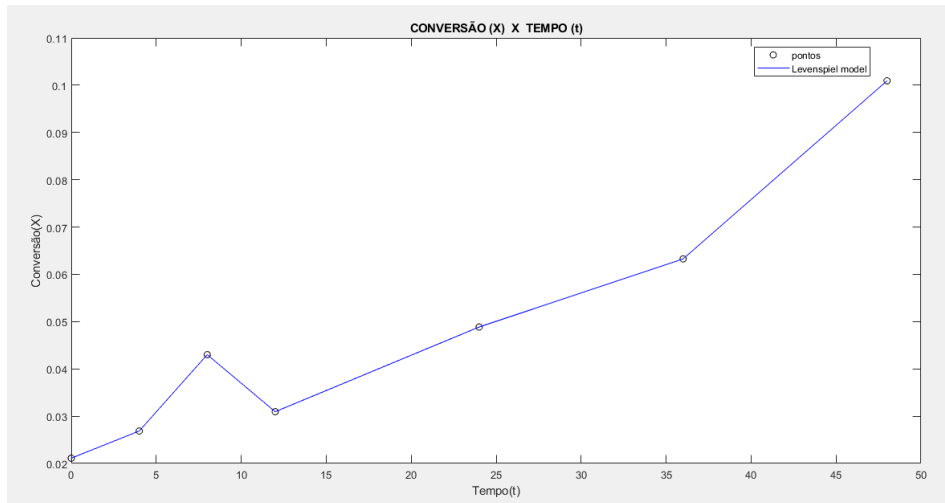
Fonte: Autoral.

**Figura 30:** Velocidade de substrato X Substrato (75%) Batelada.



Fonte: Autoral.

**Figura 31:** Velocidade de substrato X Substrato (75%) CSTR.



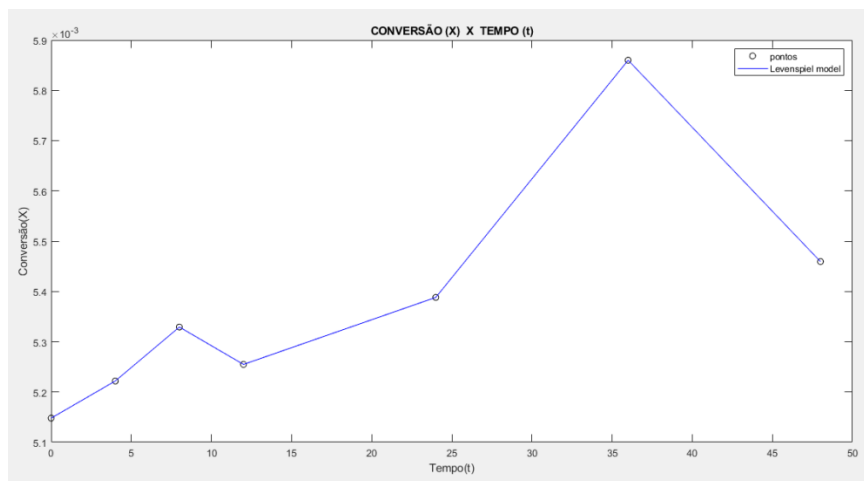
Fonte: Autoral.

**Tabela 17:** Velocidade de Biomassa X Substrato (75%).

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0,005148           | 0,024198       |
| 4                  | 0,005222           | 0,024515       |
| 8                  | 0,005329           | 0,024991       |
| 12                 | 0,005255           | 0,024622       |
| 24                 | 0,005388           | 0,025605       |
| 36                 | 0,005860           | 0,030418       |
| 48                 | 0,005459           | 0,025793       |

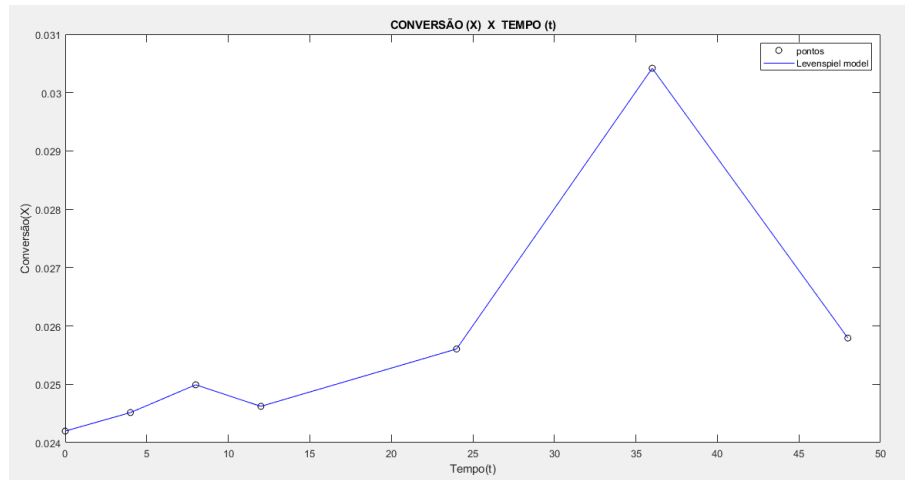
Fonte: Autoral.

**Figura 32:** Velocidade de Biomassa X Substrato (75%) Batelada.



Fonte: Autoral.

**Figura 33:** Velocidade de Biomassa X Substrato (75%) CSTR.



Fonte: Autoral.

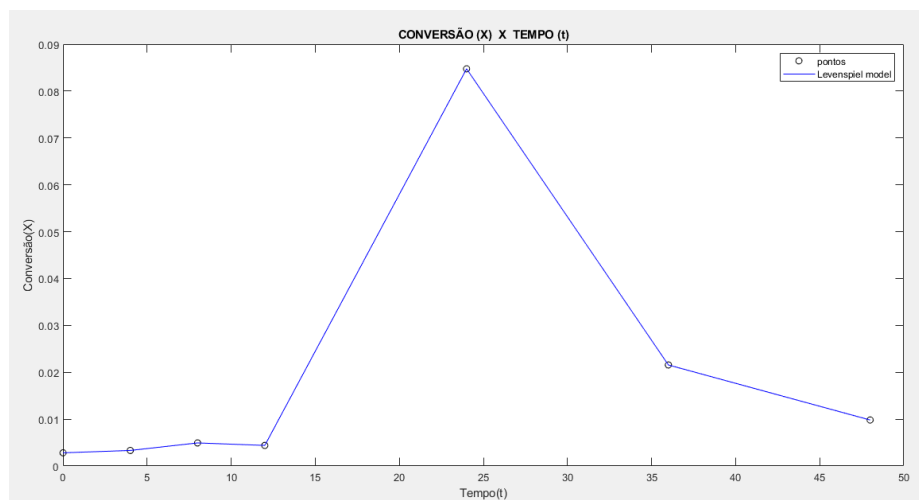
#### 5.2.4 CONVERSÃO PARA CONCENTRAÇÃO 100%

**Tabela 18:** Velocidade de substrato X Substrato (100%).

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0,002818           | 0,013419       |
| 4                  | 0,003324           | 0,015829       |
| 8                  | 0,004929           | 0,023471       |
| 12                 | 0,004399           | 0,020946       |
| 24                 | 0,084756           | 0,403602       |
| 36                 | 0,021563           | 0,102679       |
| 48                 | 0,009819           | 0,046755       |

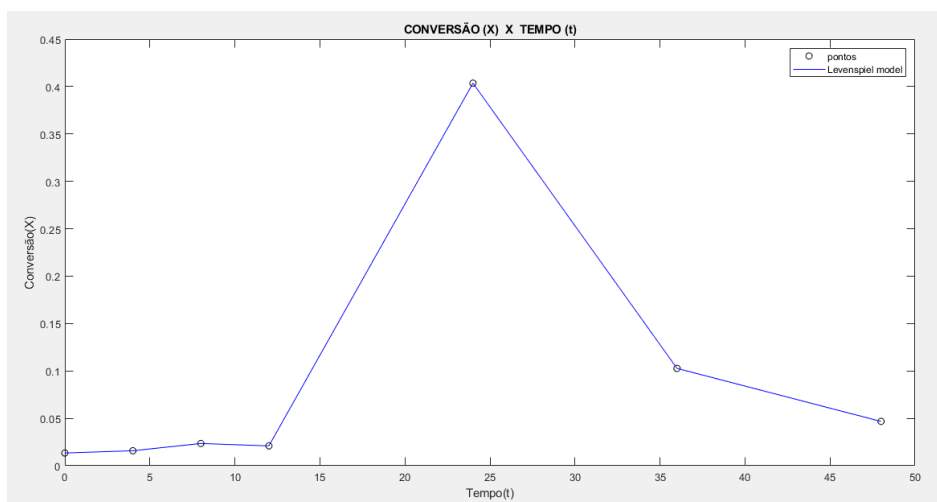
Fonte: Autoral.

**Figura 34:** Velocidade de substrato X Substrato (100%) Batelada.



Fonte: Autoral.

**Figura 35:** Velocidade de substrato X Substrato (100%) CSTR.



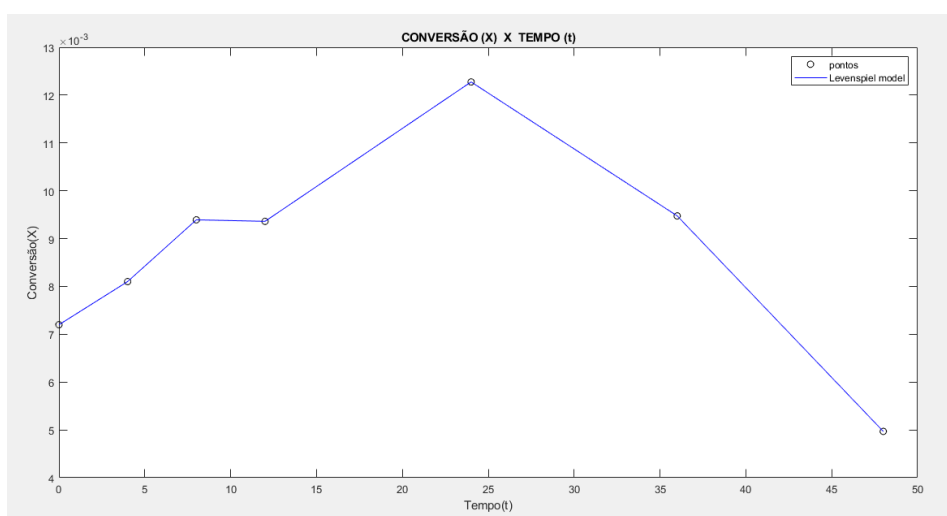
Fonte: Autoral.

**Tabela 19:** Velocidade de Biomassa X Substrato (100%).

| TEMPO EM HORAS (h) | CONVERSÃO BATELADA | CONVERSÃO CSTR |
|--------------------|--------------------|----------------|
| 0                  | 0,007198           | 0,034278       |
| 4                  | 0,008102           | 0,038579       |
| 8                  | 0,009392           | 0,044725       |
| 12                 | 0,009361           | 0,044574       |
| 24                 | 0,012276           | 0,058456       |
| 36                 | 0,009475           | 0,045119       |
| 48                 | 0,004969           | 0,023660       |

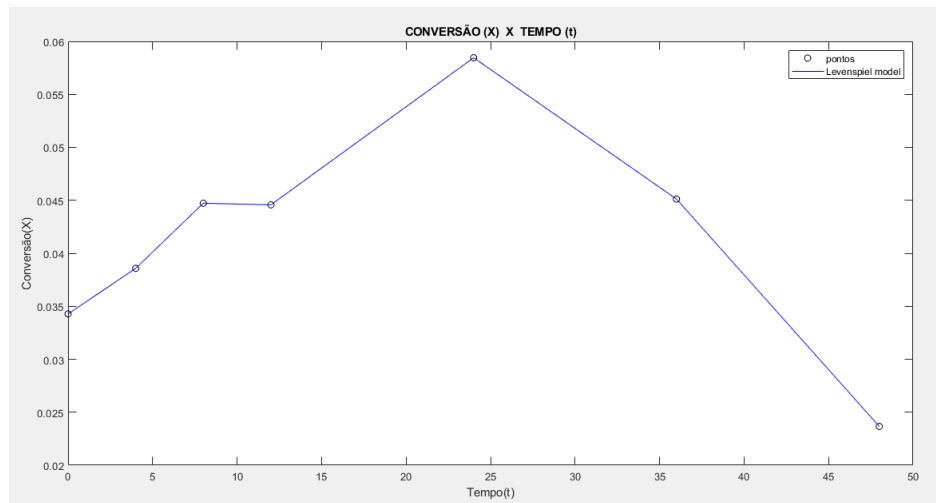
Fonte: Autoral.

**Figura 36:** Velocidade de Biomassa X Substrato (100%) Batelada.



Fonte: Autoral.

**Figura 37:** Velocidade de Biomassa X Substrato (100%) CSTR.



Fonte: Autoral.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos podem concluir que o modelo de Levenspiel é o que melhor descreve o comportamento de nosso microrganismo *Rhodotorula glutinis* para baixas concentrações. Atualmente ainda há muitos estudos para formular modelo que descreva o comportamento de meios fermentativos para altas concentrações. A conversão apresentada nos resultados é claramente discutível, pois vemos que para baixas concentrações, resultados mais satisfatórios e coerentes com o que podemos comparar com a literatura. Em termos de biorreator, vemos que o crescimento de nosso microrganismo é mais favorável no reator CSTR. Observamos também que o reator CSTR é mais eficiente que nosso reator de batelada, como em algumas das simulações com relação à conversão de 100% de eficiência em comparação à batelada, podendo ser observado esse efeito para concentrações mais altas. Até 50%, fica indeterminado as conversões, por ter incoerência em seus resultados por justificativa de lei de velocidade só descrever concentrações mais baixas. Pode-se concluir que o CSTR é o biorreator mais viável para o crescimento do nosso microrganismo *Rhodotorula glutinis*.

## 7. REFERÊNCIAS

- ALVES, J. G. L. F.; FILHO, F. M. **Estudo da Influência da Temperatura na Cinética de Crescimento Anaeróbico de *Saccharomyces cerevisiae***. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1996.
- ANDRIETTA, S. R.; MAUGERI, F. **Modelagem, Simulação e Controle de Fermentação Alcoólica Contínua em Escala Industrial**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas, 1994. apud PINHEIRO, A. D. T. **Fermentação Alcoólica do Suco de Caju (*Anacardium occidentale* L.): Influência de Condições Operacionais**. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará. CE, 2011.
- BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2ª ed. New York: McGraw – Hill Book Company, p. 984, 1986. apud TOSETTO, M. G.; ANDRIETTA, S. R. **Influência da Matéria-Prima no Comportamento Cinético de Levedura na Produção de Etanol**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2002.
- CAMILI, E.A.; CABELLO, C. **Produção de etanol de manipueira tratada com processo de flotação**. São Paulo, 2007.
- CARVALHO, J.C.M e SATO, S. Fermentação descontínua. In LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial – Volume 2 : Engenharia Bioquímica**. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, 2001. P. 193-199.
- DEL BIANCHI, V. Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do estado de São Paulo. Botucatu, 1998.
- GARDENGHI, J.L.C.; SANTOS, S.A. Métodos de Regiões de Confiança para Resolução do Problema de Quadrados Mínimos: Implementação e Testes Numéricos. **Tend. Matemática Aplicada Computacional**, v. 14, n. 1, p. 69-80, SP, 2013.
- GHOSE, T. K.; TYAGI, R. D. Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolysate – I. Batch versus continuous systems. **Biotechnology Bioengineering**, New York, v. 21, p. 1387-1400, 1979. apud PINHEIRO, A. D. T. **Fermentação Alcoólica do Suco de Caju (*Anacardium occidentale* L.): Influência de Condições Operacionais**. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará. CE, 2011.

GHOSE, T. K.; TYAGI, R. D. Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolisate – II. Product and substrate inhibition and optimization of fermentor design. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 21, n. 8, p. 1401-1420, 1979.

HAN, K., LEVENSPIEL, O. Extended Monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 32, p. 430-437, 1988. apud PORTO, L. M.; ANDRIETTA, S. R. **Modelagem de Processo Industrial de Fermentação Alcoólica Contínua com Reatores de Mistura Ligados em Série**. Departamento de Processos Biotecnológicos – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Campinas, SP, 2006.

JANECZKO, M. U. et al. **Estudo da Modelagem da Produção de Carotenoides por *Sporidiobolus salmonicolor* CBS 2636 em Biorreator**. XX COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2014.

LEVENSPIEL, O. Monod equation: a revised and a generalization to product inhibition situations. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 22, n. 8, p. 1671-1687, 1980.

LUONG, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 27, n. 3, p. 285, mar., 1985.

NIIZU, P. Y. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

PINHEIRO, A. D. T. **Fermentação Alcoólica do Suco de Caju (*Anacardium occidentale* L.): Influência de Condições Operacionais**. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará. CE, 2011.

SANTO, I. A. C. P. do E. **Modelação e Estimação de Parâmetros**. Ramo da Engenharia de Produção e Sistemas – Área de Optimização Não Linear. Universidade do Minho, 2011.

SCHUGERL, K. **Bioreaction engineering: characteristic features of bioreactor**. New York: John Wiley & Sons, 1987, v.2.

TOSETTO, M. G.; ANDRIETTA, S. R. **Influência da Matéria-Prima no Comportamento Cinético de Levedura na Produção de Etanol**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2002.

VALDUGA, E., et al. Kinetic and Stoichiometric Parameters in the Production of Carotenoids by *Sporidiobolus salmonicolor* (CBS 2636) in Synthetic and Agroindustrial Media. **Appl. Biochem. Biotech.**, v. 157, p. 61- 69, 2009.

VALDUGA, E. et al. Produção de carotenóides: microrganismos como fonte de pigmentos naturais. **Química Nova**, vol. 32, no. 9, São Paulo, 2009.

WANG, S. W. e SHEU, J.W Multiobjective parameter estimation problems of fermentation processes using a high ethanol tolerance yeast. **Chemical Engineering Science**, 2000. V 55, p3685-3695.