



ANÁLISE, CONTROLE E OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DE UM REATOR DE ZYMOMONAS MOBILIS COM MULTIPLICIDADE DE EQUILÍBRIOS

Fabio C. Diehl¹ e Jorge O. Trierweiler¹

¹ Grupo de Integração, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: diehl.jorge@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: análise de bifurcação, MPC, filtro de Kalman estendido, bioetanol, *Zymomonas mobilis*

Resumo: Segundo a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), o atual consumo mundial médio de combustíveis fósseis está na ordem de 1.000 barris de petróleo por segundo. O fato de esses recursos serem esgotáveis, associado aos efeitos nocivos que causam no meio ambiente, reflete no panorama tecnológico atual: a corrida pelos biocombustíveis. Neste contexto, o etanol vem assumindo a posição de protagonista quando a questão é a migração da matriz energética mundial. O método de síntese de etanol industrialmente mais comum envolve a fermentação de carboidratos através de microorganismos. Dentre tais encontra-se a bactéria *Zymomonas mobilis* que apresenta elevada taxa produtiva, quando a fonte de substrato é glicose, em comparação com a tradicional fermentação fúngica com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Além disso, o processo contínuo com a bactéria assume diversos comportamentos não lineares tais como regiões oscilantes, pontos Hopf e multiplicidade de equilíbrios. O diagrama de bifurcação do sistema revela campos operacionais de alto rendimento, onde a conversão de substrato em produtos é superior à prevista para zonas de operação triviais. As condições ótimas, a controlabilidade do sistema e as estratégias de controle, têm por finalidade reunir uma série de aspectos com propósito de garantir a operação nas condições operacionais mais atrativas do sistema. Neste sentido, torna-se relevante a avaliação de controladores multivariáveis, preditivos (MPC) e a realimentação desses através de estimadores de estado (filtro de Kalman). Por fim, a finalidade do trabalho é perfazer um conjunto de conclusões referentes à análise do processo, com vistas à maximização da rentabilidade, levando em consideração o emprego de ferramentas de controle avançado em um reator de fermentação alcoólica com *Zymomonas mobilis*.

1 Introdução

A matriz energética mundial atualmente é baseada em recursos fósseis finitos. A queima de combustíveis derivados dessa fonte gera a emissão de dióxido de carbono, que consiste em um dos principais responsáveis pelas disfunções climáticas causadas pelo aquecimento global. A substituição dos combustíveis fósseis por renováveis atenuaria o aumento da temperatura do globo terrestre, já que a geração/consumo de CO₂ é cíclica para esses combustíveis. Isto significa que o dióxido de carbono gerado na sua queima é consumido pelos vegetais no processo de fotossíntese. Atualmente o etanol e o biodiesel são os combustíveis, de origem renovável, mais promissores quando a questão é a migração da matriz energética mundial. O etanol apresenta duas grandes

vantagens em relação ao biodiesel. A primeira delas diz respeito ao balanço energético produtivo. Segundo Macedo (1998), em média para cada unidade de energia aplicada na produção do etanol, a partir da cana de açúcar, são geradas aproximadamente nove unidades de energia com o álcool produzido. Neste balanço está incluída a utilização do bagaço, resultante da extração do caldo de cana, na geração de energia elétrica. O balanço de energia para o biodiesel e para o álcool etílico produzido do milho, aproxima-se de um, ou seja, apenas uma unidade de energia é gerada para cada unidade utilizada na produção (França, 2008). A segunda vantagem do álcool etílico diz respeito ao mercado consolidado do insumo. A fermentação alcoólica é uma tecnologia bem desenvolvida e o exemplo brasileiro comprova o sucesso de sua



utilização como combustível.

O etanol pode ser obtido de três maneiras: por via destilatória, sintética ou fermentativa (Lima *et al.*, 2001). Em âmbito industrial a rota mais usual envolve a síntese fermentativa ou biosíntese. As enzimas, produzidas pelos microorganismos responsáveis pela fermentação, são grupos de substâncias orgânicas de natureza geralmente protéica que tem a função de catalisador das reações de fermentação (Reguly, 1996). Essa autocatálise é característica de processos bioquímicos e no caso do etanol os microorganismos mais usuais são as leveduras e as bactérias. Entre as leveduras destacam-se a *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces uvarum* (*carlsbergensis*), *Schizosaccharomyces pombe* e *Kluyveromyces* e as bactérias *Zymomonas mobilis*, *Clostridium sporogenes*, *Clostridium thermohydrosulfuricum* e *Thermoanaerobacter athanolicus* (Kosaric e Vardar-Sukan, 2001). Dentre as diversas opções citadas a *Saccharomyces cerevisiae* (SC) é o microorganismo tradicionalmente mais utilizado na produção industrial de etanol. A produção de etanol através da bactéria *Zymomonas mobilis* (ZM) apresenta alta capacidade de fermentação (Medigan *et al.*, 2000), podendo fermentar açúcares duas vezes mais rápido do que as leveduras (Najafpour, 2007; Leão, 2005; Black, 1999; Atlas, 1997). Nas últimas três décadas pesquisadores tem reivindicado a substituição da clássica *Saccharomyces cerevisiae* pela *Zymomonas mobilis*, alegando que a bactéria possui “características fermentativas superiores” às leveduras (Bai *et al.*, 2008). A ZM apresenta boa tolerância às altas concentrações de etanol (acima de 120 g/L) (Lin e Tanaka, 2005) e de substrato (Najafpour, 2007). O fato de ser uma bactéria gram-negativa a torna mais atrativa, já que esse tipo de microorganismo permite manipulações genéticas mais rápidas (Medigan *et al.*, 2000).

Uma peculiaridade interessante da fermentação com essa bactéria é o surgimento de comportamentos oscilatórios sob determinadas condições operacionais. Este comportamento é referenciado por inúmeros autores (Elnashaine *et al.*, 2006; Maheca-Botero *et al.*, 2006; Garhyan e Elnashaine, 2004; Garhyan *et al.*, 2003; Bruce *et al.*, 1991) e o seu surgimento se dá a partir da interação entre a taxa de crescimento das células e a produção de etanol. Maheca-Botero *et al.* (2006) mostram que a operação em estados periódicos pode resultar em uma maior conversão global quando comparada com a operação no correspondente estado estacionário. Os autores ainda mostram, em seu trabalho, que a remoção de etanol do reator por membranas elimina o comportamento oscilatório, ou seja, a membrana atua como estabilizador para o bioreator. Garhyan e Elnashaine (2004) usaram análises de bifurcação para mostrar a existência de comportamentos caóticos, sob determinadas faixas operacionais, e afirmam que algumas vezes a produtividade média de um fermentador, sob tais condições, é maior do que a operação em seu correspondente estado estacionário. Além de características caóticas e oscilatórias, os autores também constataram a existência de múltiplos estados estacionários e regiões

operacionais instáveis. Tais observações revelam o vasto comportamento complexo de um sistema de fermentação com o emprego da bactéria *Zymomonas mobilis*.

Mesmo que a fermentação alcoólica através de SC seja a mais utilizada industrialmente hoje, a questão da escolha da tecnologia mais apropriada ainda necessita de análises mais profundas, já que há divergências, por parte de pesquisadores, em relação ao assunto. A elevada taxa produtiva da ZM, fermentando glicose, associada aos avanços tecnológicos da hidrólise como pré-processo álcool-fermentativo e ao excêntrico comportamento não linear proporcionado pelas bactérias, tornam relevante o seu estudo como uma alternativa propícia frente à permuta tecnológica na cadeia produtiva do etanol.

2 Fundamentos

Até algumas décadas inúmeros cientistas e engenheiros assumiam que modelos matemáticos simples possuíam comportamentos comuns e preditíveis. Contudo nos últimos vinte ou trinta anos inúmeras pesquisas revelaram modelos simples com incapacidade de predição em longos períodos de tempo. Essa característica, até então desconhecida, é efeito da alta sensibilidade desses sistemas às condições iniciais (CIs) (Bequette, 1998). Um exemplo clássico é o modelo de Lorenz para predição das condições climáticas, composto por três equações diferenciais ordinárias (EDOs) não lineares. A simulação de suas equações gera resultados caóticos devido à alta sensibilidade às condições iniciais. Essa descoberta conduziu Lorenz a concluir que a predição de certos sistemas para longos períodos de tempo era infatível, não importava quantas equações ou variáveis fossem utilizadas. Estava sendo criada a Teoria do Caos (Williams, 1997).

Muito antes disso, em meados do final do século XIX, o francês Poincaré introduziu o conceito de bifurcação, o qual definia o termo como uma mudança qualitativa no retrato de fase de um sistema dinâmico, conforme a variação de algum parâmetro de controle. Em um sistema de equações diferenciais uma bifurcação no estado estacionário ocorre se há alterações no número de soluções de equilíbrio ou na estabilidade do sistema (Bequette, 1998).

Bifurcações e caos são fenômenos observados em sistemas não lineares (Williams, 1997). Nesses sistemas, análises baseadas em simulação dinâmica podem ser incapazes de captar comportamentos característicos relevantes ou mesmo ser inconclusivas. Por exemplo, as simulações nunca convergem para soluções instáveis, a escolha das condições iniciais pode ocultar equilíbrios estáveis e em geral são necessárias muitas simulações para se determinar o comportamento global do processo frente a um parâmetro. Assim algumas particularidades, de considerada relevância, podem ser negligenciadas devido às restrições de análises via simulação dinâmica (Garhyan *et al.*, 2003). Sendo assim, análises da dinâmica não linear, fazem-se necessárias para sistemas complexos



como reatores químicos e biorreatores (Bequette, 1998). Na realidade o melhor método para a avaliação do comportamento de modelos complexos está em associar a simulação dinâmica e a análises de bifurcação (Zhang e Henson, 2001).

Nas últimas décadas a literatura relativa a comportamentos dinâmicos, de sistemas quimicamente reativos, mostra que a teoria da bifurcação representa uma indispensável ferramenta para a análise de processos não lineares complexos. Um grande problema no projeto e análise de plantas químicas é a determinação de estados estacionários. O interesse, relativo aos estados estacionários, está em se produzir um retrato do comportamento do sistema para uma ampla faixa de regiões operacionais. Isto é habitualmente chamado de diagrama de bifurcação (Berezowski, 2000) ou diagrama de operação (Pavlou, 1999).

Características como bifurcações Hopf, multiplicidade de entrada/saída e o surgimento de ramos operacionais estáveis/instáveis são comuns em reatores do tipo CSTR (*continuous stirred tank reactors*), seja com sistema reacional químico ou biológico. Multiplicidade de entrada ocorre quando diferentes valores da variável manipulada (escolhida como entrada do sistema) produzem o mesmo valor na variável de saída. A multiplicidade de saída ocorre quando um mesmo valor de uma variável de entrada produz diferentes saídas no sistema (Gamboa-Torres e Flores-Tlacuahuac, 2000).

3 Modelo para a fermentação com *Zymomonas mobilis*

Diversos modelos para a fermentação contínua de glicose, com a bactéria *Zymomonas mobilis*, são propostos na literatura. Alguns desses são: o de Jöbses *et al.* (1986), o de Ghommidh *et al.* (1989), o modelo de Jarsebski (1992) que é uma extensão do modelo de Ghommidh, o de Daugulis *et al.* (1997), validado por McLellan *et al.* (1999) e o desenvolvido por Lee e Huang (2000). Neste trabalho o modelo de Jöbses *et al.* (1986) foi utilizado como base de todas as análises apresentadas. Este modelo, experimentalmente validado, tem sido muito utilizado para estudos de comportamentos não lineares por pesquisadores como Elnashaine *et al.* (2006), Maheca-Botero *et al.* (2006), Garhyan e Elnashaine (2004) e Garhyan *et al.* (2003). Esses autores têm verificado experimentalmente características não lineares apontadas por análises de bifurcação no modelo de Jöbses *et al.*, mostrando a sua representatividade e capacidade de capturar diversas singularidades de interesse.

O modelo de Jöbses *et al.* (1986) é um modelo não segregado e estruturado que divide a biomassa em dois compartimentos. Nas equações apresentadas C_i representa a concentração mássica do componente i e r_i sua taxa de conversão. Os subíndices S , e , x e P referem-se ao substrato, a um componente chave e , a biomassa e ao produto, respectivamente.

Jöbses *et al.* (1986) sugerem um modelo estruturado baseado na introdução de um componente chave e de biomassa que torna a inibição por produto um

efeito de influência indireta na fermentação. Mais precisamente o modelo considera que o etanol causa alterações na taxa de crescimento específica máxima μ_{max} , que por sua vez influi na taxa de crescimento específica μ representada pela equação de Monod. Nesta equação K_S representa a contante de Monod.

$$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_S}{K_S + C_S} \right) \quad (3.1)$$

Como μ_{max} influencia μ , a taxa de crescimento da biomassa r_x , expressa por 3.2, também sofre variações. Conseqüentemente o consumo de substrato pelos microorganismos r_S , também sofre influência da taxa de crescimento específica máxima. A equação 3.3 considera que parte do substrato consumido tem finalidade de manutenção da vida dos microorganismos e parte utiliza o substrato para a produção de biomassa nova. Assim, Y_{Sx} é o fator de rendimento da conversão de biomassa em substrato, m_S é um fator de manutenção, onde o primeiro termo considera a taxa de crescimento e o segundo a conservação microbiana.

$$r_x = \mu C_x \quad (3.2)$$

$$r_S = \left(\frac{1}{Y_{Sx}} \right) r_x + m_S C_x \quad (3.3)$$

A resposta da taxa de crescimento específica máxima em relação a mudanças em C_P pode ser percebida ao longo de até 30 horas para a *ZM*. Assim, supondo que μ_{max} é proporcional a um componente chave interno e , com atividade expressa em termos de concentração, a taxa de formação desse componente é inibida pela concentração de etanol que conseqüentemente está influenciando μ_{max} . A equação 3.4 representa a taxa de formação de e , que leva em consideração a concentração de substrato, produto e do próprio componente chave e .

$$r_e = f(C_S) f(C_P) C_e \quad (3.4)$$

A função $f(C_S)$ é dada pela relação de Monod e $f(C_P)$ é um polinômio de grau dois proveniente de dados experimentais, onde os termos k_1 , k_2 e k_3 são constantes empíricas. Assim, a inibição por produto afeta de forma indireta a fermentação.

$$f(C_P) = k_1 - k_2 C_P + k_3 (C_P)^2 \quad (3.5)$$

O modelo dinâmico de Jöbses *et al.* (1986) é um modelo de quatro dimensões constituído pelas equações de balanço material 3.6 a 3.9. Na equação 3.9, Y_{Px} é o fator de rendimento de biomassa em produto, enquanto que m_P é um fator de manutenção baseado na formação de produto.



21, 22 E 23 DE OUTUBRO DE 2008

$$\frac{dC_S}{dt} = \left(-\frac{1}{Y_{Sx}} \right) \left(\frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) - m_S C_x + D(C_{So} - C_S) \quad (3.6)$$

$$\frac{dC_x}{dt} = \left(\frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) + D(C_{xo} - C_x) \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = f(C_P) \left(\frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) + D(C_{eo} - C_e) \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \left(\frac{1}{Y_{Px}} \right) \left(\frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) + m_P C_x + D(C_{Po} - C_P) \quad (3.9)$$

Os valores dos parâmetros do modelo apresentados no trabalho de Jöbses *et al.* (1986) e utilizado por Elnashaine *et al.* (2006), Maheca-Botero *et al.* (2006), Garhyan e Elnashaine (2004) e Garhyan *et al.* (2003), podem ser visualizados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros do modelo de Jöbses *et al.* (1986)

Parâmetro	Valor	Unidade
C_{Po}	0	kg/m^3
C_{eo}	0	kg/m^3
C_{xo}	0	kg/m^3
K_S	0,5	kg/m^3
k_1	16	h^{-1}
k_2	0,497	$m^3/kg h$
k_3	0,00383	$m^6/kg^2 h$
m_S	2,16	$kg/kg h$
m_P	1,10	$kg/kg h$
Y_{Sx}	0,0244498	kg/kg
Y_{Px}	0,0526315	kg/kg

4 Recursos computacionais e ferramentas numéricas

Simulações dinâmicas do modelo no tempo, em pontos operacionais comuns e de bifurcação, foram geradas a partir da implementação das equações diferenciais do modelo matemático do processo no Simulink do Matlab. O método numérico utilizado foi o ode45, um método não rígido baseado na formulação de Runge-Kutta explícito com coeficientes de Dormand-Princes.

Quanto à caracterização estática/dinâmica, do sistema bioreativo, foram efetuadas análises de bifurcação, utilizando-se o *continuation toolbox* Matcont, implementado no Matlab, que é baseado em métodos de continuação. Esses algoritmos convergem apenas localmente para a maioria dos casos necessitando de um bom ponto inicial para a geração do diagrama de

bifurcação. Para contornar esse problema é feita uma aproximação passo a passo, iniciando com a continuação de uma singularidade de baixa ordem e adicionando um parâmetro γ ao modelo quando uma singularidade é localizada. O caminho da solução numérica ao longo do parâmetro γ é construído através de algoritmos de predição e correção. O passo preditor dá uma primeira estimativa do próximo ponto na curva de soluções enquanto que o passo corretor encontra a solução exata partindo do resultado da predição (Kasnyk *et al.*, 2007). Mais detalhes e descrições de idéias matemáticas fundamentais relevantes à continuação e análise de bifurcação são apresentados em Krauskopf *et al.* (2007), Kohout *et al.* (2002), Dhooge *et al.* (2006) e Kasnyk *et al.* (2007).

5 Simulação, análise de bifurcação e discussões

O método de continuação numérico, implementado no *toolbox* Matcont, necessita dos valores das variáveis de estado e dos parâmetros (D e C_{So}) de um equilíbrio, para iniciar a construção dos diagramas de bifurcação. Sendo assim, simulações foram feitas de modo a identificar estados estacionários necessários a inicialização do algoritmo. Segundo alguns estudos, em certas regiões operacionais o sistema apresenta multiplicidade de saída (Elnashaine *et al.*, 2006; Maheca-Botero *et al.*, 2006; Garhyan e Elnashaine, 2004; Garhyan *et al.*, 2003). Mais precisamente três ramos de soluções surgem, sendo que dois desses abrangem conjuntos de soluções estáveis (figura 5.1). Os valores das condições iniciais foram: CI.a = { $C_S = 10 kg/m^3$, $C_e = 3 kg/m^3$, $C_x = 0,1 kg/m^3$ e $C_P = 20 kg/m^3$ }. Para CI.b os estados iniciais são os mesmos, exceto a concentração de etanol, que assume o valor de $100 kg/m^3$. Os valores de C_{So} e D adotados foram de $200 kg/m^3$ e $1 h^{-1}$, respectivamente.

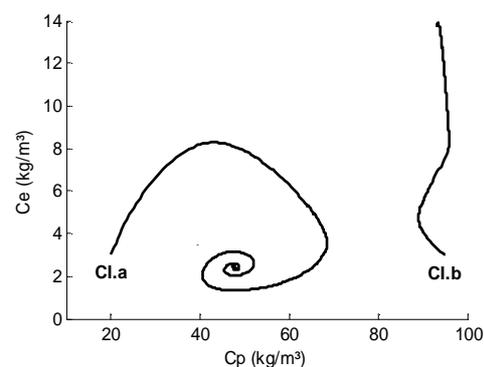


Figura 5.1 – Espaço de fase: biestabilidade ($C_{So} = 200 kg/m^3$ e $D = 1h^{-1}$).

A figura 5.2 mostra o resultado de duas simulações dinâmicas do modelo de Jöbses *et al.* (1986). Dependendo das condições iniciais, o sistema pode convergir para uma das duas soluções estáveis. Para alterar o ponto de convergência, a CI manipulada foi a concentração de etanol dentro do reator. Quando esta é baixa o sistema tende a convergir para um estado de



menor conversão de substrato em açúcares, enquanto que altas concentrações de álcool conduzem o sistema a altas conversões.

A figura 5.3a-d mostra o diagrama de bifurcação para alta concentração de substrato alimentado e a figura 5.4 exibe a ampliação de alguns trechos da figura 3.5d. O parâmetro de bifurcação D foi varrido, enquanto C_{S0} foi mantido em 200 kg/m^3 . O diagrama revela algumas características do fermentador como, por exemplo, a multiplicidade de estados estacionários e existência de bifurcação Hopf.

Quando a taxa de diluição é maior do que $2,26 \text{ h}^{-1}$ existe apenas um conjunto de soluções para o sistema, ou seja, a multiplicidade de equilíbrios desaparece. Este único ramo de soluções é estável e mostra a tendência da fermentação em produzir menos etanol quanto maior for D , como pode ser visto na figura 5.3d.

Taxas de diluição menores do que $2,26 \text{ h}^{-1}$ recaem em uma região onde existe multiestabilidade. Surgem um ramo de soluções de equilíbrio de alta conversão e outro de baixa conversão. A biestabilidade abre uma importante discussão referente ao *start up* do processo, podendo conduzir o mesmo a regiões operacionais muito distintas. Elnashaie *et al.* (2006) validam experimentalmente a existência da multiplicidade nesta faixa de concentração de substrato alimentado.

Entre as regiões estáveis existe uma seqüência de equilíbrios que forma um ramo instável. Neste ramo estão as bifurcações 2 e 3 que são pontos Hopf virtuais. Classificados como um caso *neutral saddle* ou bifurcação Hopf imaginária, essas singularidades surgem quando a soma da parte real de dois autovalores é igual a zero, $\lambda_1 = -\lambda_2$ (Pellegrini e Possio, 1996). Diferentemente do ponto Hopf “real”, que ocorre quando dois autovalores são puramente imaginários, $\lambda_{1,2} = 0$. Nos diagramas a bifurcação 1 é um ponto Hopf “real”, que ocorre quando a taxa de diluição é de $0,054 \text{ h}^{-1}$ (D_{Hopf}). Para valores de $D > D_{Hopf}$ a resposta dinâmica do sistema é subamortecida, enquanto que para $D < D_{Hopf}$ a resposta é oscilatória divergente. Esses comportamentos e o caráter oscilatório podem ser visualizados nas figuras 5.5 e 5.6.

Abaixo de D_{Hopf} há um ramo estável de alta conversão, bem como um ramo de soluções periódicas instáveis. Garhyan e Elnashaie (2004) afirmam que a operação nas regiões oscilatórias são mais atrativas, por produzirem mais álcool, do que a operação no ponto estacionário equivalente. Contudo, nesta faixa operacional, a conversão de substrato em produto é maior na região estável superior (figura 5.3d). Mesmo assim a taxa de produção de etanol, nesta ordem de D , é muito baixa para ambos os ramos operacionais.

O ponto de bifurcação 4 representa uma mudança qualitativa do comportamento do sistema acompanhada de uma inversão da estabilidade, ou seja, os equilíbrios tornam-se instáveis ao passar pelo ponto 4. Isso caracteriza uma bifurcação sela (*saddle point*).

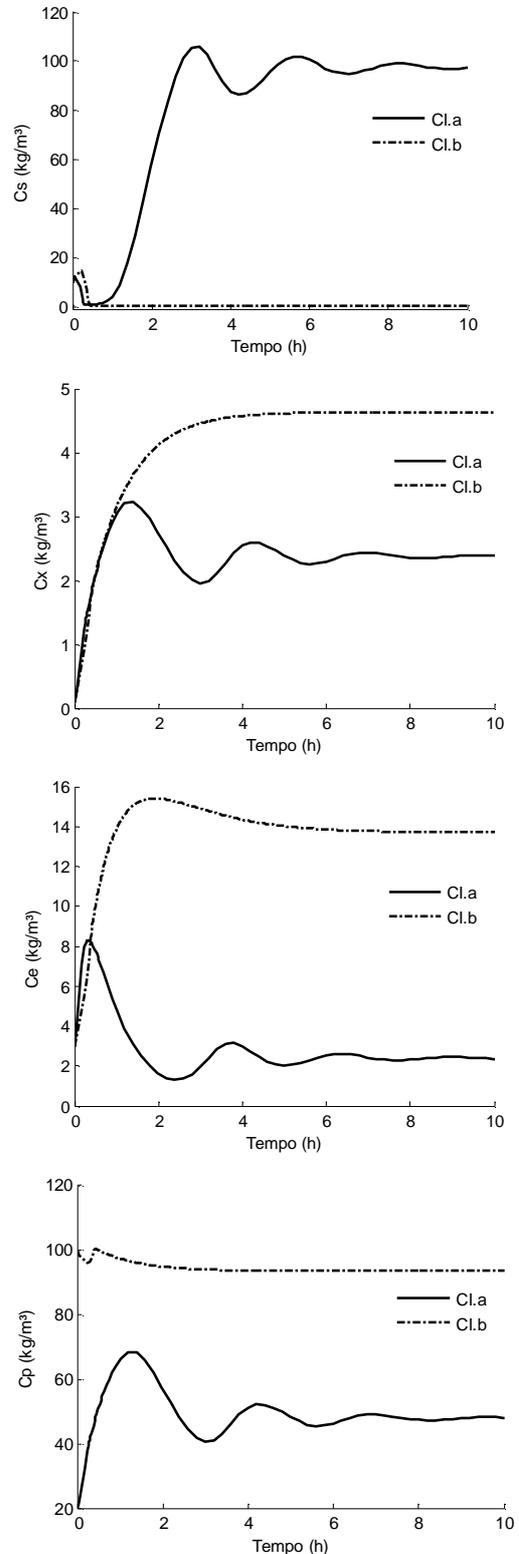


Figura 5.2 – Simulação dinâmica do modelo de Jöbses et al. (1986) para as condições iniciais Cl.a e Cl.b.



21, 22 E 23 DE OUTUBRO DE 2008

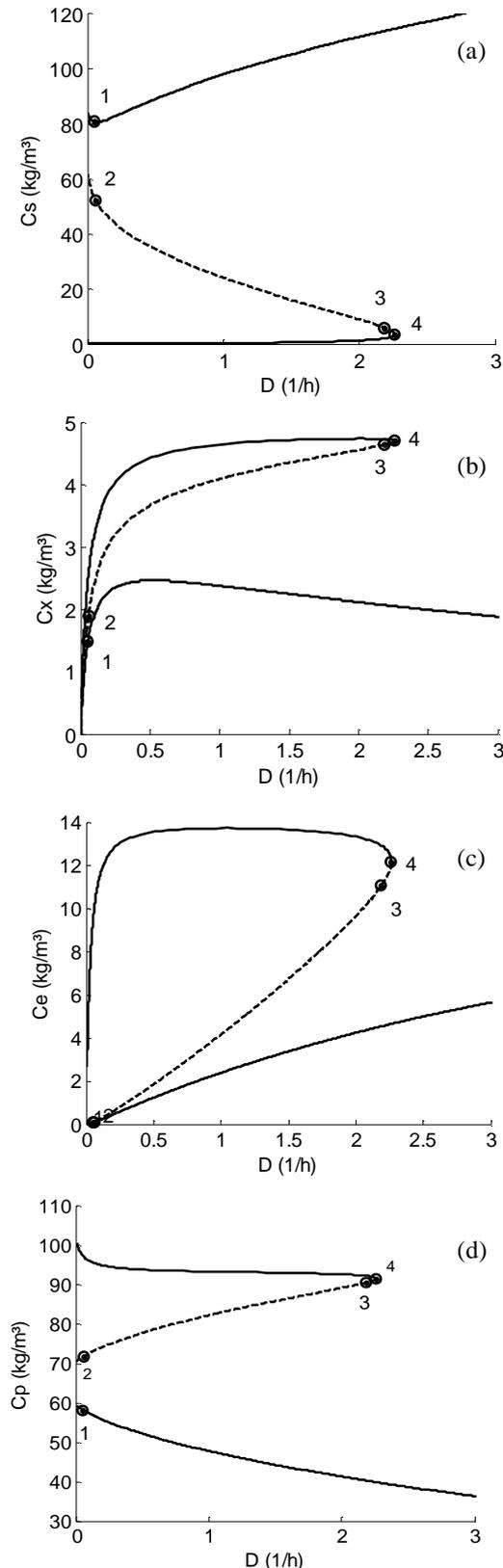


Figura 5.3 – Diagrama de bifurcação para $C_{S0} = 200 \text{ kg/m}^3$.

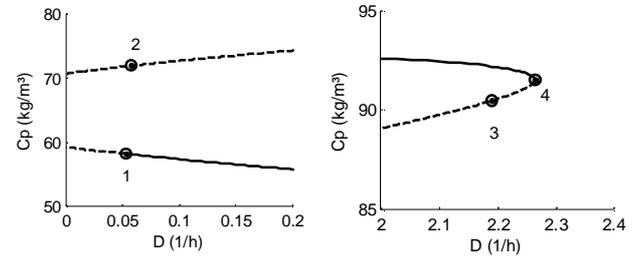


Figura 5.4 – Trechos ampliados do diagrama de bifurcação de C_P (figura 5.3d).

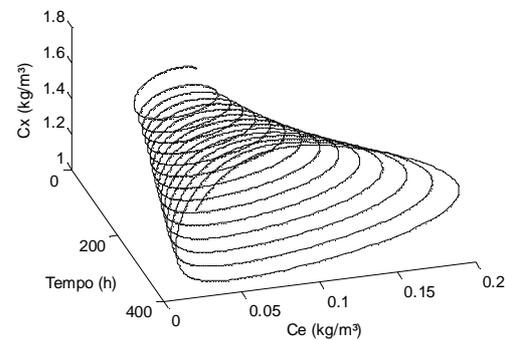


Figura 5.5 – Resposta oscilatória divergente, $D = 0,045 \text{ h}^{-1}$.

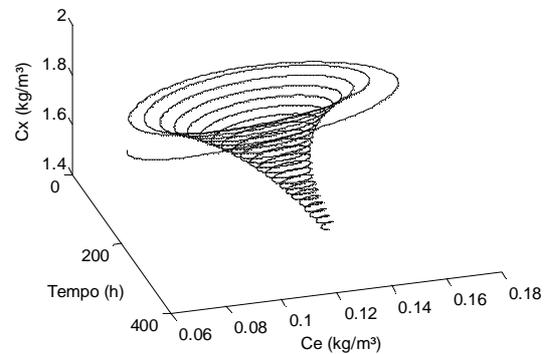


Figura 5.6 – Resposta oscilatória convergente, $D = 0,070 \text{ h}^{-1}$.

A avaliação das singularidades para outros valores de concentração de substrato de alimentação torna a análise do sistema mais flexível e completa frente a diferentes condições operacionais. Para tanto foram desenvolvidos diagramas de bifurcação de codimensão-2. Nas figuras 5.7 a 5.10, a taxa de diluição foi varrida de 0 a 5 h^{-1} , para diversas concentrações de substrato na corrente de alimentação, variando entre 150 e 220 kg/m^3 . É possível observar a tendência de extinção da multiplicidade de estados estacionários conforme a alimentação de substrato torna-se menos concentrada. Em contrapartida o ramo de baixa conversão, visto na figura 5.10, não apresenta sensibilidade às variações de C_{S0} . Este fato, somado a tendência proporcional de aumento da região de alta conversão com C_{S0} , está possivelmente associado à característica do modelo de não levar em consideração a inibição por substrato.

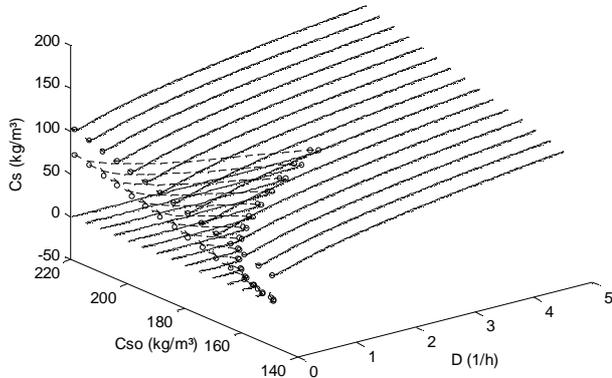


Figura 5.7 – Diagrama de bifurcação de codimensão-2: C_S .

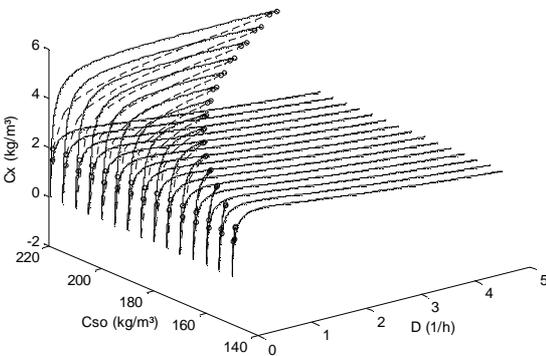


Figura 5.8 – Diagrama de bifurcação de codimensão-2: C_x .

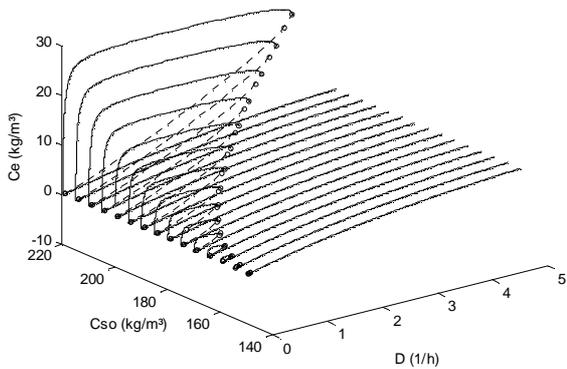


Figura 5.9 – Diagrama de bifurcação de codimensão-2: C_e .

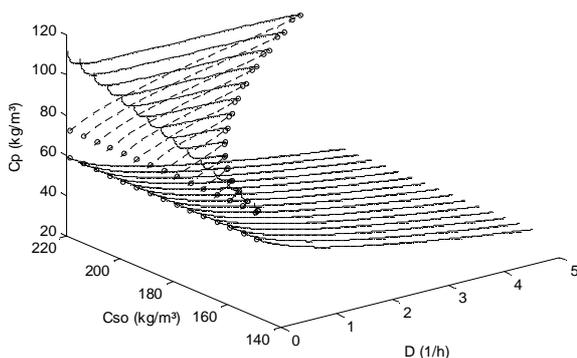


Figura 5.10 – Diagrama de bifurcação de codimensão-2: C_P .

6 Conclusão

Embora modelos matemáticos sejam abstrações de fenômenos reais, implicando até certo ponto em resultados receosos, o modelo de Jöbjes *et al.* mostra-se bem consolidado. Desde a sua publicação, experimentalmente validada, em 1986, vem mostrando boas previsões em relação a diversas condições operacionais. Além disso, singularidades como bifurcações Hopf e multiplicidade de soluções estacionárias, reveladas por análises não lineares, são comprovadas através de testes experimentais em fermentadores contínuos.

De posse dos diagramas de bifurcação e do conhecimento da existência real de multiestabilidade, surge um importante ponto referente aos estados estacionários da fermentação. Claramente percebe-se que a operação de uma unidade de produção de etanol é mais eficiente quando alcançado o ramo de soluções estáveis que surge após a bifurcação sela (ramo superior do gráfico 5.10). Nesta região é possível a obtenção de aproximadamente duas vezes mais produto do que quando se opera o sistema na outra zona estável. Um sistema de controle bem projetado pode levar o sistema, em regime contínuo, a manter a operação no ramo de “superprodução”. Entretanto se observado este ramo, na figura 5.3d, percebe-se que o ganho do processo, frente às variações da taxa de diluição, assume valores extremamente baixos tornando inapropriado e ineficaz o controle do processo através dessa variável. Por outro lado, C_{S_0} mostra-se uma variável em potencial para o controle do processo, no ramo estável superior, pelo ganho apresentado (figura 5.10). Além disso, a percepção de que a concentração de etanol, no reator, é uma condição inicial de alta influência no estado da fermentação, leva a conjectura de que um sistema de controle adequado deve manipular tal variável.

Na realidade três variáveis devem ser manipuladas para levar o processo ao desempenho ótimo, onde é factível a obtenção da melhor relação operacional entre a conversão de etanol e a produtividade. A produtividade (φ) está fortemente ligada ao balanço material de álcool e ao tempo de residência do fermento, sendo que sua definição é dada pela equação 6.1.

$$\varphi = D(C_P - C_{P_0}) \quad (6.1)$$

Assim, é possível concluir que em um sistema de controle as variáveis manipuladas aparentemente devem ser a taxa de diluição, a concentração de etanol no reator e a concentração de alimentação de substrato. A primeira e a terceira influem significativamente na produtividade, enquanto que a segunda possui capacidade de manipulação da região de conversão do biorreator.

Análises da região operacional ótima tão como o projeto de um sistema de controle para um biorreator com *Zymomonas mobilis* estão sendo foco do estudo atual e irão compor o trabalho final.



7 Bibliografia

- Atlas R.M., "Principles of microbiology." 2 ed, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque (1997).
- Berezowski M., "Method of determination of steady-state diagrams of chemical reactors." *Chemical Engineering Science* **55**, 4291-4295 (2000).
- Bequette B. W., "Process dynamics: modeling, analysis and simulation." Prentice Hall, Inc. New Jersey, (1998).
- Black J.G., "Microbiology – Principles and Explorations." 4 ed, John Wiley and Sons, Inc., New York (1999).
- Bruce L.J., Axford D.B., Ciszek B. e Daugulis A.J., "Extractive fermentation by *Zymomonas mobilis* and the control of oscillatory behavior." *Biotechnology Letters* **13**, 291-296 (1991).
- Daugulis A.J., McLellan P.J. e Li J., "Experimental investigation and modeling of oscillatory behaviour in the continuous culture of *Zymomonas mobilis*." *Biotechnology and Bioengineering* **1**, 99-105 (1997).
- Dhooge A., Govaerts W., Kuznetsov Y. A., Mestrom W., Riet A. M. e Soutois B., "MATCONT and CL_MATCONT: Continuation toolboxes in MATLAB." (2006).
- Elnashaine S.S.E.H., Chen Z., Garhyan P., Prasad P. e Maheca-Botero A., "Practical implications of bifurcation chaos in chemical and biological reaction engineering." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **4** (2006).
- França R., "70 questões para entender o etanol." *Veja* **2052**, 19 de março. Disponível em: http://veja.abril.com.br/190308/p_104.shtml (2008).
- Gamboa-Torres A.E. e Flores-Tlacuahuac A., "Effect of process modeling on the nonlinear behaviour of a CSTR reactions A-B-C." *Chemical Engineering Journal* **77**, 153-164 (2000).
- Garhyan P. e Elnashaie S.S.E.H., "Utilization of mathematical models to investigate the bifurcation and chaotic behavior of ethanol fermentors." *Mathematical and Computer Modelling* **39**, 381-427 (2004).
- Garhyan P., Elnashaine S.S.E.H., Al-Haddad S.M., Ibrahim G. e Elshishini S.S., "Exploration and exploitation of bifurcation/chaotic behavior of a continuous fermentor for the production of ethanol." *Chemical Engineering Science* **58**, 1479-1496 (2003).
- Ghommidh C., Vaija J., Bolarinwa S. e Navarro J.M., "Oscillatory behaviour of *Zymomonas* in continuous cultures: a simple stochastic model." *Biotechnology Letters* **9**, 659-664 (1989).
- Jarzebski A.B., "Modelling of oscillatory behaviour in continuous ethanol fermentation." *Biotechnology Letters* **2**, 137-142 (1992).
- Jöbses I.M.L., Egberts G.T.C., Luyben K.C.A.M. e Roels J.A., "Fermentation kinetics of *Zymomonas mobilis* at high ethanol concentrations: oscillations in continuous cultures." *Biotechnology and Bioengineering* **28**, 868-877 (1986).
- Kasnyk M., Ginkel M., Mangold M. e Kienle A., "Numerical analysis of higher order singularities in chemical process models." *Computers and Chemical Engineering* **31**, 1100-1110 (2007).
- Kohout M., Schreiber I. e Kubicek M., "A computational tool for nonlinear dynamical and bifurcation analysis of chemical engineering problems." *Computers and Chemical Engineering* **26**, 517-527 (2002).
- Kosaric N. e Vardar-Sukan F., "Potential source of energy and chemical products." The biotechnology of ethanol: classical and future applications. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001).
- Krauskopf B., Osinga H. M. e Galán-Vioque J., (Eds), "Numerical Continuation Methods for Dynamical Systems." Springer. Canopus Publishing Limited. Dordrecht, (2007).
- Lee W.C. e Huang C.T., "Modeling of ethanol fermentation using *Zymomonas mobilis* ATCC 10988 grown on the media containing glucose and fructose." *Biochemical Engineering Journal* **4**, 217-227 (2000).
- Leão R.M., "Fermentação alcoólica – Ciência e tecnologia." Fermentec, Piracicaba (2005).
- Lima U.A., Basso L.C. e Amorim H.V., "Produção de etanol." *Biociência Industrial – Processos Fermentativos e Enzimáticos*. Vol. 3, Edgard Blucher Ltda, São Paulo (2001).
- Lin Y. e Tanaka S., "Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects." *Applied Microbiology Biotechnology*, (2005). Disponível em: <http://blog.bioon.com/UploadFiles/2005-12/1215170776.pdf>. Acesso em março de 2008.
- Macedo I.C., "Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil." *Biomass and Bioenergy* **14**, 77-81 (1998).
- McLellan P.J., Daugulis A.J. e Li J., "The incidence of oscillatory behavior in the continuous fermentation of *Zymomonas mobilis*." *Biotechnology Progress* **15**, 667-680 (1999).
- Maheca-Botero A., Garhyan P. e Elnashaine S.S.E.H., "Non-linear characteristics of a fermentor for ethanol production and their implications." *Nonlinear Analysis: Real World Applications* **7**, 432-457 (2006).
- Medigan M.T., Martinko J.M., Parker J., "Brock biology of microorganisms." 9 ed, Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey (2000).
- Najafpour G.D., "Biochemical engineering and biotechnology." 1 ed, Elsevier B. V., Amsterdam (2007).
- Pavlou S., "Computing operating diagrams of bioreactors." *Journal of Biotechnology* **71**, 7-16 (1999).
- Pellegrini L. e Possio C.T., "A non-ideal CSTR: a high codimension bifurcation analysis." *Chemical Engineering Science* **11**, 3151-3156 (1996).
- Reguly J.C., "Biociência dos processos fermentativos – Fundamentos, matérias-primas, produtos e processos." Vol. 1, Editora Universitária – UFPel, Pelotas (1996).
- Stanbury P.F., Whitaker A. e Hall S., "Principles of fermentation technology." 2 ed., Elsevier Science Ltd., Burlington (1995).
- Zhang Y. e Henson M., "Bifurcation analysis of continuous biochemical reactor models." *Biotechnology Progress* **17**, 647-660 (2001).
- Williams G. P., "Chaos theory tamed." Joseph Henry Press. Washington, (1997).