

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO E SIMULAÇÃO DE REATOR CONTÍNUO DE TANQUE  
AGITADO COM GLICOSE-OXIDASE E CATALASE  
IMOBILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO**

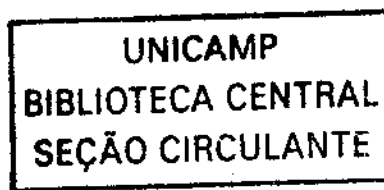
**TESE DE DOUTORADO**

**AUTOR: TOMAZ ARAKAKI**

**ORIENTADOR : PROF. DR. FRANCISCO MAUGERI FILHO**

**PARECER**

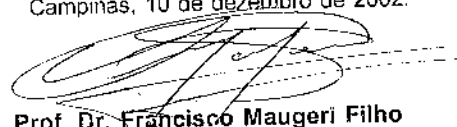
**CAMPINAS(SP) – OUTUBRO DE 2002**



**i**

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Tomaz Arakaki**, aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de dezembro de 2002.

Campinas, 10 de dezembro de 2002.

  
**Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho**  
Presidente da Banca

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TEUNICAMP
	Ar 12/2
V	EX
TOMBO BC/	62191
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	125 11,00
DATA	13/02/03
Nº CPD	

CM0018006B-B

BIBID.283799

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

12/  
Ar156

Arakaki, Tomaz

Estudo e simulação de reator contínuo de tanque agitado com glicose-oxidase e catalase imobilizadas para produção de ácido glucônico / Tomaz Arakaki. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Francisco Maugeri Filho

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos

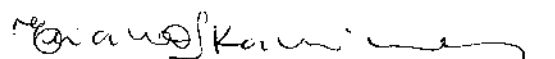
1. Ácido glucônico. 2. Modelagem. 3. Simulação. 4. Enzimas imobilizadas. I. Maugeri Filho, Francisco. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

## **BANCA EXAMINADORA**




---

**Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho**  
(Orientador)



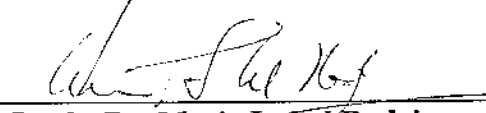
---

**Profa. Dra. Eliana Setsuko Kamimura**  
(Membro)



---

**Prof. Dr. Marlei Barboza**  
(Membro)



---

**Profa. Dr. Maria Isabel Rodrigues**  
(Membro)

---

**Prof. Dr. Rubens Maciel Filho**  
(Membro)

---

**Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral**  
(Membro)

---

**Dr. Silvio Roberto Andrietta**  
(Membro)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese à minha família, meu pai Seicim, minha mãe Yoshico (falecida), meu irmão Venâncio e minhas irmãs Jane e Susana.

E em especial, dedico à minha esposa Luiza, meus filhos Marcos e Davi, que me acompanharam nessa jornada e que muito ajudaram no trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Francisco Maugeri Filho, pela orientação, aconselhamento, estima e amizade que sempre me dispensou.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Bioprocessos Marlei, Oscar, Flávio, Marco, Roger, Ezequias, Carlos, Eliana, Andreлина, Fátima, Susana, Janaina, Yemiko.

Ao meu departamento, Departamento de Tecnologia Química e de Alimentos, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, pela permissão concedida para a realização do Doutorado.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo para o curso de Doutorado.

## SUMÁRIO

O Brasil como maior produtor mundial e exportador de açúcar de cana sofre as consequências de um mercado internacional em que os preços das commodities variam de maneira pouco favorável aos países exportadores. A solução seria obter produtos a partir da sacarose, cujos preços fossem mais valorizados no mercado internacional. A sacarose pode ser hidrolizada, hidrólise ácida ou enzimática, produzindo glicose e frutose. A glicose pode ser transformada em ácido glucônico, através de um complexo enzimático formado pela glicose-oxidase e catalase. Teríamos então uma solução de ácido glucônico e frutose, dois produtos cujos preços unitários são maiores do que a sacarose; o espectro de utilização dessas 2 substâncias também é maior do que a da sacarose.

O presente trabalho estuda o processo de transformação da glicose em ácido glucônico, usando um reator contínuo de tanque agitado com injeção de ar, junto com um sistema multienzimático de enzimas imobilizadas, formado pela glicose-oxidase e catalase. Na formação do ácido glucônico é formado também o  $H_2O_2$ , que inativa ambas enzimas. Para diminuir a inativação a catalase é adicionada para transformar  $H_2O_2$  em  $H_2O$  e  $O_2$ ;  $O_2$  dissolvido é necessário para oxidar a glicose-oxidase reduzida para a glicose-oxidase oxidada, a forma ativa da enzima.

O objetivo do trabalho é obter um sistema de equações capaz de simular o processo de produção de ácido glucônico a partir da glicose, para estudar e otimizar o processo. As equações diferenciais parciais descrevendo difusão-reação no interior das partículas esféricas, contendo as enzimas imobilizadas, para a glicose,  $O_2$  dissolvido,  $H_2O_2$  e ácido glucônico foram discretizadas no espaço pelo método de colocação ortogonal com elementos finitos; equações diferenciais também foram estabelecidas para a glicose-oxidase e catalase que são destruídas pelo  $H_2O_2$  no interior das partículas; mais 4 equações diferenciais foram derivadas para a glicose,  $O_2$  dissolvido,  $H_2O_2$  e ácido glucônico no reator.

Para tornar mais real o modelo utilizado os coeficientes de transporte de massa , os coeficientes de difusão das substâncias nas partículas foram calculados em função da temperatura e concentração de glicose no sistema; a concentração do O<sub>2</sub> dissolvido saturado foi calculado em função da temperatura , pressão do ar no interior do reator e da concentração da glicose ; as constantes cinéticas de reação da glicose-oxidase e as constantes de destruição das duas enzimas foram calculadas em função da temperatura do sistema.

Parâmetros como os fatores de tortuosidade do suporte para glicose , O<sub>2</sub> dissolvido, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e constante cinética de Michaelis-Menten para a catalase foram obtidos através do ajuste de curvas usando dados de trabalhos sobre a produção de ácido glucônico com enzimas imobilizadas, existentes na literatura.

As otimizações foram feitas em função de alto rendimento e mínima destruição das enzimas usando como variáveis concentração de glicose-oxidase , concentração de catalase ,temperatura, pressão de ar no interior do reator, tempo de residência, fração de enzima imobilizada no reator, raio das partículas; foram utilizadas nas otimizações 4 diferentes concentrações de glicose 2M, 1,5M, 1M e 0,5M.

Concentrações de glicose maiores que 1M na alimentação provocam rápida destruição das enzimas, curto tempo de processamento(~100h) e tornam o processo economicamente inviável.

Os parâmetros obtidos na otimização dos processos com concentração de glicose 2M; 1,5M; 1M e 0,5M foram:

$$V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{MAXCAT} = 3 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Temperatura} = 20^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tempo de residência} = 20 \text{ h}$$

Fração de enzima imobilizada no reator = 0,20 (volume da enzima imobilizada/volume do reator)

Raio da partícula da enzima imobilizada =  $0,5 \times 10^{-3}$  m (0,5 mm)

Pressão do ar no reator:

Pressão = 2026 kPa para processo com concentração de glicose na alimentação de 2M

Pressão = 2026 kPa para processo com concentração de glicose na alimentação de 1,5M

Pressão = 1862,10 kPa para processo com concentração de glicose na alimentação de 1M

Pressão = 1128,03 kPa para processo com concentração de glicose na alimentação de 0,5M



## ABSTRACT

Brazil as the world largest producer and exporter of sugar made from sugar cane have to deal with an international market subject to oscillating commodities prices which is not favourable to commodities exporting countries. Obtaining products from sucrose having higher values in the international market could be a solution. Sucrose can be hydrolyzed, either by enzymes or acid, producing glucose and fructose. Glucose can be transformed into gluconic acid, using an enzymatic complex of glucose-oxidase and catalase; a solution of gluconic acid and fructose would be obtained, these 2 products have prices per unit mass higher than sucrose and their range of utilization is broader than the one of sucrose.

This work is concerned with glucose transformation into gluconic acid, using a continuous stirred tank reactor (CSTR) equipped with air injection, plus glucose-oxidase and catalase comprising an immobilized enzyme system. At the gluconic acid production  $H_2O_2$  is formed which inactivates both enzymes; catalase is added to transform  $H_2O_2$  into  $H_2O$  and  $O_2$ ; dissolved  $O_2$  is essential to oxidise reduced glucose-oxidase into its oxidised form which is the enzyme active form.

The goal of the work was to simulate the production of gluconic acid from glucose using a system of equations, in order to study and optimize the process. The partial differential equations describing diffusion-reaction process within the spherical particles, which hold the immobilized enzymes, in function of time for glucose, dissolved  $O_2$ ,  $H_2O_2$  and gluconic acid were discretised in space using orthogonal collocation method with finite elements; differential equations were also derived for glucose-oxidase and catalase destruction by  $H_2O_2$  inside particles; more four differential equations were established for glucose, dissolved  $O_2$ ,  $H_2O_2$  and gluconic acid in the CSTR.

To make the model closer to a real process mass transport coefficients, diffusion coefficients within particles for the substances were derived taking into consideration

temperature and glucose concentration in the reactor; saturated dissolved  $O_2$  concentration was calculated in function of temperature, air pressure and temperature within the reactor; kinetic constants for glucose-oxidase reaction and the inactivation constants for both enzymes were calculated in function of the system temperature.

Parameters like tortuosity factors for glucose, dissolved  $O_2$ ,  $H_2O_2$  and the Michaelis-Menten constant for catalase were obtained from curve fitting of data from previous reported works on gluconic acid production using immobilized glucose-oxidase and catalase.

Optimizations were carried out concerning a high gluconic acid yield and minimum enzyme degradation, variables utilized were glucose-oxidase concentration, catalase concentration, temperature, air pressure within reactor, residence time, volumetric immobilized enzyme fraction and particle radius. Optimizations were done using 4 different glucose concentrations feed 2M, 1.5 M, 1M and 0.5M.

Glucose feed concentration greater than 1M caused fast enzymes destruction, short time process (~100 h) and turned the process into a economically infeasible one.

The parameters calculated in the optimization of the processes with glucose concentration of 2M; 1.5M; 1M e 0.5M were:

$$V_{MAXGLO} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{MAXCAT} = 3 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Temperature} = 20^\circ\text{C}$$

$$\text{Residence time} = 20 \text{ h}$$

$$\text{Fraction of immobilized enzyme in the reactor} = 0.20 \text{ (immobilized enzyme volume/reactor volume)}$$

$$\text{Radius of immobilized enzyme particle} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m (0.5 mm)}$$

$$\text{Air pressure inside the reator:}$$

Pressure = 2026 kPa for the process with a 2M glucose concentration inlet feed

Pressure = 2026 kPa for the process with a 1.5M glucose concentration inlet feed

Pressure = 1862.10 kPa for the process with a 1M glucose concentration inlet feed

Pressure = 1128.03 kPa for the process with a 0.5M glucose concentration inlet feed

## ÍNDICE

I.INTRODUÇÃO .....	1
II.OBJETIVO DO TRABALHO .....	5
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
III.1 GLICOSE-OXIDASE .....	9
III.2 PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO POR MICRORGANISMOS .....	11
III.3 ESTUDOS SÔBRE A GLICOSE-OXIDASE IMOBILIZADA .....	13
III.4 REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO .....	16
III.5 MODELOS PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO .....	21
IV. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO .....	23
IV.1 EQUAÇÕES DE BALANÇO DE MASSA NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS .....	23
IV.1.1 Balanço de massa para glicose na partícula esférica .....	23
IV.1.2 Balanço de massa para oxigênio dissolvido na partícula esférica .....	24
IV.1.3 Balanço de massa para $H_2O_2$ na partícula esférica .....	25
IV.1.4 Balanço de massa para ácido glucônico na partícula esférica .....	26
IV.1.5 Equação para inativação de glicose-oxidase, com distribuição homogênea de enzima .....	27
IV.1.6 Equação para inativação da catalase, com distribuição homogênea da enzima .....	27
IV.1.7 Equação para inativação de glicose-oxidase, com a concentração da enzima dependente da concentração do $H_2O_2$ local, com distribuição não homogênea da enzima .....	28
IV.1.8 Equação para inativação da catalase, com a concentração da enzima dependente da concentração do $H_2O_2$ local, com distribuição não homogênea da enzima .....	28
IV.2 EQUAÇÕES DE BALANÇO DE MASSA PARA O REATOR .....	29
IV.2.1 Balanço de massa para glicose no reator .....	29
IV.2.2 Balanço de massa para oxigênio dissolvido no reator .....	30
IV.2.3 Balanço de massa para $H_2O_2$ no reator .....	31
IV.2.4 Balanço de massa para ácido glucônico no reator .....	32
IV.3 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS .....	33

IV.3.1 Equação de conservação de massa da glicose em partículas esféricas e as condições inicial e de contorno.....	33
IV.3.2 Equação de conservação de massa para O <sub>2</sub> dissolvido em um partícula esférica e condições inicial e valores de contorno.....	46
IV.3.3 Equações de conservação de massa para H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na partícula esférica.....	48
IV.3.4 Equações de conservação de massa para ácido glucônico (P) na partícula esférica.....	50
V. METODOLOGIA.....	53
V.1 FUNÇÕES UTILIZADAS NAS EQUAÇÕES .....	53
V.2 ENZIMAS.....	56
V.3 PROGRAMAS DO MODELO.....	58
VI. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ADICIONAIS DO MODELO COM DADOS EXPERIMENTAIS .....	63
VI.1 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS UTILIZANDO O MODELO COM DISTRIBUIÇÃO HOMOGÊNEA DAS ENZIMAS.....	64
VI.1.1 Ajuste de curvas para dados a 25°C (BUCHHOLZ; GODELMANN, 1978) ...	64
VI.1.2 Ajuste de curvas para dados a 35°C (BUCHHOLZ; GODELMANN, 1978) ...	69
VI.2 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS UTILIZANDO O MODELO COM DISTRIBUIÇÃO NÃO HOMOGÊNEA DAS ENZIMAS .....	73
VI.2.1 Ajuste de curvas para dados a 25°C (BUCHHOLZ; GODELMANN, 1978) ...	73
VI.2.2 Ajuste de curvas para dados a 35°C (BUCHHOLZ; GODELMANN, 1978) ..	80
VI.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA OS 2 MODELOS.....	84
VII. OTIMIZAÇÃO UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E SUBROTINA DBCPOL.....	85
Função objetivo .....	85
VII.1 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2 M.....	87
VII.1.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M .....	89

VII.2 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M.....	90
VII.2.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M .....	92
VII.3 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,0M .....	93
VII.3.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1M .....	95
VII.4 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5M.....	95
VII.4.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5M .....	98
VII.5 CONCLUSÕES GERAIS PARA OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PARA CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M; 1,5M; 1M E 0,5M .....	98
VIII. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS COM AS VARIÁVEIS OTIMIZADAS COM CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M, 1,5M, 1M E 0,5M .	99
VIII.1 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M .....	101
VIII.2 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5 M .....	116
VIII.3 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1 M .....	127
VIII.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO 0,5 M .....	138
IX. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COM VARIAÇÃO DE $V_{MAXGLO}$ .....	149
IX.1 SIMULAÇÕES PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M.....	149
IX.1.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM $V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M.....	159

IX.2 SIMULAÇÕES PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M.....	160
IX.2.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M.....	169
IX.3 SIMULAÇÕES PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1 M.....	170
IX.3.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1M.....	179
IX.4 SIMULAÇÕES PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5 M.....	180
IX.4.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5M.....	189
IX.5 CONCLUSÕES SÔBRE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS COM VARIAÇÃO DA GLICOSE-OXIDASE .....	190
X. CONCLUSÕES GERAIS .....	191
XI. SUGESTÕES FINAIS.....	193
BIBLIOGRAFIA.....	195
APÊNDICE A .....	203
APÊNDICE B.....	209
APENDICE C.....	211
SUBROTINA PARA CALCULAR RAIZES E CONSTANTES PARA O MÉTODO DE COLOCAÇÃO ORTOGONAL .....	211
SUBROTINA PARA CALCULAR RAÍZES DE UM POLINÔMIO DE JACOBI.....	213
SUBROTINA PARA CALCULAR CONSTANTES DO MÉTODO DE COLOCAÇÃO ORTOGONAL .....	216

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Reações e difusão de componentes na enzima imobilizada.....	6
Figura 2 - Reator para produção de ácido glucônico.....	7
Figura 3 - Estruturas da glicose, ácido glucônico e gluconolactona .....	10
Figura 4 - Reações da glicose-oxidase.....	17
Figura 5 - Reações da catalase .....	18
Figura 6 - Reações e inativação da glicose-oxidase e da catalase .....	19
Figura 7 - Raio de partícula esférica com 3 elementos.....	42
Figura 8 - Sistema tridiagonal de equações lineares.....	43
Figura 9 - Diagrama de bloco de programa para simulação de produção de ácido glucônico .....	61
Figura 10 - Concentrações de glicose, $O_2$ dissolvido e $H_2O_2$ : valores experimentais e simulados a 25°C, modelo com distribuição homogênea de enzimas .....	68
Figura 11 - Concentrações de glicose, $O_2$ dissolvido e $H_2O_2$ : valores experimentais e simulados a 35°C, modelo com distribuição homogênea de enzimas.....	72
Figura 12 - Concentrações de glicose, $O_2$ dissolvido e $H_2O_2$ : valores experimentais e simulados a 25°C, para modelo com distribuição não homogênea de enzimas.....	79
Figura 13 - Concentrações de glicose, $O_2$ dissolvido e $H_2O_2$ : valores experimentais e simulados a 35°C, para modelo com distribuição não homogênea de enzimas.....	83
Figura 14 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2 M : concentração de glicose e ác.glucônico versus tempo .....	105
Figura 16 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ médio na partícula versus tempo.....	106
Figura 17 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	107
Figura 18 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus raio adimensional e tempo.....	109
Figura 19 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M : $O_2$ dissolvido na partícula versus raio adimensional e tempo .....	110



Figura 20 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M: $H_2O_2$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	112
Figura 21 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M: Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo .....	113
Figura 22 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5 M : concentração de glicose e ácido glucônico no reator versus tempo .....	117
Figura 23 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5 M : concentração de $O_2$ dissolvido e $H_2O_2$ médio na partícula versus tempo .....	119
Figura 24 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ médio na partícula versus tempo.....	120
Figura 25 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	121
Figura 26 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	122
Figura 29 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M : Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo .....	125
Figura 30 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : concentração de glicose e ácido glucônico no reator versus tempo .....	129
Figura 31 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : concentração de $O_2$ dissolvido e $H_2O_2$ médio na partícula versus tempo .....	130
Figura 32 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ médio na partícula versus tempo.....	131
Figura 33 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	132
Figura 34 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	133
Figura 35 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : $O_2$ dissolvido na partícula versus raio adimensional e tempo .....	134
Figura 36 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : $H_2O_2$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	135

Figura 37 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo .....	136
Figura 38 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : concentração de glicose e ácido glucônico no reator versus tempo .....	139
Figura 39 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : concentração de $O_2$ dissolvido e $H_2O_2$ médio na partícula versus tempo .....	140
Figura 40 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ médio na partícula versus tempo.....	141
Figura 41 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	142
Figura 42 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	143
Figura 43 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : $O_2$ dissolvido na partícula versus raio adimensional e tempo .....	144
Figura 44 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : $H_2O_2$ na partícula versus raio adimensional e tempo .....	145
Figura 45 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo .....	146
Figura 46 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M para diferentes valores de $V_{MAXGLO}$ : Concentração de ácido glucônico no reator versus tempo.....	151
Figura 47 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $H_2O_2$ e $O_2$ dissolvido na partícula versus tempo.....	152
Figura 48– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ versus tempo.....	153
Figura 49– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus tempo e raio adimensional.....	154
Figura 50– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus tempo e raio adimensional.....	155

Figura 51– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $O_2$ dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....	156
Figura 52– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $H_2O_2$ dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....	157
Figura 53– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional.....	158
Figura 54 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M para diferentes valores de $V_{MAXGLO}$ : Concentração de ácido glucônico no reator versus tempo.....	161
Figura 55 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $H_2O_2$ e $O_2$ dissolvido na partícula versus tempo.....	162
Figura 56– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ versus tempo.....	163
Figura 57– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus tempo e raio adimensional...	164
Figura 58– Simulação para $G_0=1,5M$ com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus tempo e raio adimensional.....	165
Figura 59– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $O_2$ dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....	166
Figura 60– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $H_2O_2$ dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....	167
Figura 61– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional.....	168
Figura 62- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M para diferentes valores de $V_{MAXGLO}$ : Concentração de ácido glucônico no reator versus tempo.....	171

Figura 63- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_2$ dissolvido na partícula versus tempo.....	172
Figura 64– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ versus tempo.....	173
Figura 65– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus tempo e raio adimensional.....	174
Figura 66– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus tempo e raio adimensional.....	175
Figura 67– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $\text{O}_2$ dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....	176
Figura 68– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....	177
Figura 69– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional.....	178
Figura 70- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M para diferentes valores de $V_{MAXGLO}$ : Concentração de ácido glucônico no reator versus tempo.....	181
Figura 71- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_2$ dissolvido na partícula versus tempo.....	182
Figura 72– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ e $V_{MAXCAT}$ versus tempo.....	183
Figura 73– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXGLO}$ na partícula versus tempo e raio adimensional...	184
Figura 74– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ : $V_{MAXCAT}$ na partícula versus tempo e raio adimensional...	185

- Figura 75– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....186
- Figura 76– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional.....187
- Figura 77– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional.....188

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações de glicose, O <sub>2</sub> dissolvido e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : valores experimentais e simulados a 25°C.....	65
Tabela 2 - Concentrações de glicose, O <sub>2</sub> dissolvido e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : valores experimentais e simulados a 35°C.....	70
Tabela 3 - Concentrações de glicose, O <sub>2</sub> dissolvido e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : valores experimentais e simulados a 25°C, modelo com distribuição não homogênea de enzimas .....	77
Tabela 4 - Concentrações de glicose, O <sub>2</sub> dissolvido e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : valores experimentais e simulados a 35°C, modelo com distribuição não homogênea de enzimas .....	81
Tabela 5 - Planejamento fatorial 2 <sup>7-3</sup> para V <sub>MAXGLO</sub> , V <sub>MAXCAT</sub> , pressão, temperatura, tempo de residência, fração de enzima imobilizada e raio da partícula .....	86
Tabela 6 - Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª iteração : processo com concentração de glicose na alimentação de 2M .....	87
Tabela 7 - Efeitos para 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 2M .....	88
Tabela 8- Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 1,5M.....	90
Tabela 9 - Efeitos para 1ª iteração : processo com concentração de glicose na alimentação de 1,5M.....	91
Tabela 10- Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 1M .....	93
Tabela 11 - Efeitos para 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 1M.....	93
Tabela 12- Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª iteração : processo com concentração de glicose na alimentação de 0,5M.....	96
Tabela 13- Parâmetros das simulações com concentração de glicose na alimentação de 2M .....	159
Tabela 14- Parâmetros das simulações concentração de glicose na alimentação de 1,5M	169

Tabela 15- Parâmetros das simulações para concentração de glicose na alimentação de 1M	179
Tabela 16- Parâmetros das simulações para concentração de glicose na alimentação de 0,5M	189

## NOMENCLATURA

- [G] – concentração da glicose (moles/L)
- [G]<sub>0</sub> – concentração de glicose no fluxo de entrada (moles/L)
- [G]<sub>R</sub> – concentração da glicose no reator (moles/L)
- [G]<sub>S</sub> – concentração de glicose superfície da partícula (moles/L)
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] – concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na partícula (moles/L)
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> – concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no fluxo de entrada (moles/L)
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>i</sub> – concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no ponto i na partícula (moles/L)
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>MEDIA</sub> – concentração média na partícula (moles/L)
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>R</sub> – concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator (moles/L)
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>S</sub> – concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na superfície da partícula (moles/L)
- [O<sub>2</sub>] – concentração de O<sub>2</sub> dissolvido no reator (moles/L)
- [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> – concentração de oxigênio dissolvido no fluxo de entrada (moles/L)
- [O<sub>2</sub>]<sub>R</sub> – concentração de oxigênio dissolvido no reator (moles/L)
- [O<sub>2</sub>]<sub>S</sub> – concentração de oxigênio dissolvido na superfície da partícula (moles/L)
- [O<sub>2</sub>]<sub>SAT</sub> – concentração de oxigênio dissolvido saturado (moles/L)
- [P] – concentração de ácido glucônico na partícula (moles/L)
- [P]<sub>0</sub> – concentração de P no fluxo de entrada (moles/L)
- [P]<sub>R</sub> – concentração de ácido glucônico no reator (moles/L)
- [P]<sub>S</sub> – concentração de ácido glucônico na superfície da partícula (moles/L)
- D<sub>0</sub> – difusividade em soluções infinitamente diluídas a 298°K (m<sup>2</sup>/s)
- D<sub>ef</sub> – difusividade efetiva de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>/s)
- D<sub>efG</sub> – difusividade efetiva para glicose na partícula (m<sup>2</sup>/s)
- D<sub>efH2O2</sub> – difusividade efetiva para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na partícula (m<sup>2</sup>/s)
- D<sub>efO2</sub> – difusividade efetiva para O<sub>2</sub> dissolvido na partícula (m<sup>2</sup>/s)
- D<sub>efP</sub> – difusividade efetiva para ácido glucônico na partícula (m<sup>2</sup>/s)
- d<sub>i</sub> – diâmetro do agitador (m)
- F – fluxo de solução de glicose (m<sup>3</sup>/h)
- k<sub>7</sub> – constante cinética de inativação da glicose-oxidase (L moles<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)



$k_8$  - constante cinética de inativação da catalase ( $\text{L moles}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $K_G$  - constante de equilíbrio para glicose ( $\text{moles/L}$ )  
 $K_G = (1/k_1)/(1/k_2 + 1/k_4)$   
 $K_{\text{H}_2\text{O}_2}$  - constante de Michaelis-Menten para  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{moles/L}$ )  
 $k_{La}$  - coeficiente volumétrico de transferência de massa do  $\text{O}_2$  dissolvido ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $K_O$  - constante de equilíbrio para oxigênio dissolvido ( $\text{moles/L}$ )  
 $K_O = (1/k_3)/(1/k_2 + 1/k_4)$   
 $k_{SG}$  - coeficiente de transferência de massa da glicose ( $\text{m/s}$ )  
 $k_{\text{SH}_2\text{O}_2}$  - coeficiente de transferência de massa para  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{m/s}$ )  
 $k_{\text{SO}_2}$  - coeficiente de transferência de massa do oxigênio dissolvido ( $\text{m/s}$ )  
 $k_{SP}$  - coeficiente de transferência de massa para ácido glucônico ( $\text{m/s}$ )  
 $N$  - rotação do agitador (rotação por segundo)  
 $\text{O}_{2\text{SAT}}$  - concentração de  $\text{O}_2$  saturado dissolvido ( $\text{moles/L}$ )  
 $P$  - pressão do ar ( $\text{kPa}$ )  
 $r$  - distância ao centro da partícula ( $\text{m}$ )  
 $R$  - raio da partícula ( $\text{m}$ )  
 $R = 8,313 \text{ Joules}/(\text{moles.K})$   
 $T$  - temperatura ( $\text{K}$ )  
 $t$  - tempo ( $\text{s}$ )  
 $T_0$  - temperatura de referência ( $\text{K}$ ) ( $298 \text{ K}$ )  
 $t_r$  - tempo de residência ( $\text{s}$ )  
 $t_r = V_L/F$   
 $V_L$  - volume líquido do reator ( $\text{m}^3$ )  
 $V_{\text{MAXCAT}}$  - taxa de consumo máximo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )  
 $V_{\text{MAXGLO}}$  - taxa de consumo máximo de glicose ( $\text{moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )  
 $(V_{\text{MAXCAT}})_i$  - taxa de consumo máximo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no ponto  $i$  da partícula ( $\text{moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )  
 $(V_{\text{MAXGLO}})_i$  - taxa de consumo máximo de glicose no ponto  $i$  da partícula ( $\text{moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )  
 $V_s$  - velocidade superficial do ar no reator ( $\text{m/s}$ )  
 $V_T$  - volume total do reator ( $\text{m}^3$ )  
 $x_G$  - fração molar da glicose

$\rho$  - densidade do líquido ( $\text{kg/m}^3$ )

$\lambda$  - fator de tortuosidade para glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$

$\sigma$  - tensão superficial do líquido ( $\text{N/m}$ )

$\mu$  - viscosidade do líquido ( $\text{N/m}^2.\text{s}$ )

$\mu([G],T)$  – viscosidade dependendo da concentração da glicose e temperatura ( $\text{N/m}^2.\text{s}$ )

$\varepsilon_L$  – fração de líquido no reator ( $\text{m}^3$  volume líquido/ $\text{m}^3$  volume total do reator)

$$\varepsilon_L = V_L/V_T$$

$\varepsilon_P$  – fração de sólidos no reator ( $\text{m}^3$  volume partículas/ $\text{m}^3$  volume total do reator)

## I.INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, estimado em  $300 \times 10^6$  de toneladas;  $135 \times 10^6$  toneladas seriam utilizadas para produção de açúcar e os restantes  $165 \times 10^6$  toneladas para produção de etanol. Cerca de  $18,3 \times 10^6$  toneladas de açúcar são produzidas, desse total  $9 \times 10^6$  toneladas seriam exportadas e o restante  $9,3 \times 10^6$  toneladas consumidas internamente. Esses dados foram estimados para o ano 2000 (LOWER & BARROS, 1999).

Entretanto o preço médio do açúcar, no ano 2000, no mercado internacional foi de 8,34 centavos de dólar por libra ou 183 dólares/tonelada (FAO, 2001). Em 1995 o preço chegou a 305 dólares/tonelada, o máximo da década passada. Isso indica um alto grau de oscilação dos preços das commodities no mercado internacional.

A solução seria transformar a sacarose em produtos mais rentáveis. A sacarose pode ser hidrolizada enzimaticamente e produzir glicose e frutose. A glicose pode ser transformada em ácido glucônico com a enzima glicose-oxidase, assim teríamos uma mistura de ácido glucônico e frutose.

Xarope de frutose é produzida nos E.U.A a partir do amido de milho; o HFCS-42 contendo 42% de frutose custa 185 dólares/tonelada (USDA, 2000), se considerarmos a frutose pura seria 440 dólares/tonelada. O ácido glucônico é fornecido sob a forma líquida de 50% e custando 17,50 dólares/kg (SPRINGFIELDSCI, 2001).

O ácido glucônico e seus sais são utilizados na fabricação de detergentes, têxteis, couros, materiais de fotografia, produtos farmacêuticos, alimentos e concreto para construção; o consumo mundial anual, no início da década de 80, era de 45.000 toneladas (CRUEGER & CRUEGER, 1983).

Na indústria de alimentos o ácido glucônico é utilizado em derivados da carne como linguiças e salsichas, para preservar o sabor, dar coloração e estabilidade aos produtos. É utilizado na fabricação de pães, leite em pó, como agente coagulante na precipitação de proteínas de soja, sorvetes, confeitaria, etc.

O gluconato de cálcio e o gluconato de ferro(II) são utilizados como fonte dos respectivos metais em casos de deficiência na medicina e na veterinária.

Gluconato de cálcio pode ser usado como espessante na fabricação de geléias, molhos e reforça os géis de pectina e alginato; como agente antiumectante na formulação de produtos pulverulentos para preparo rápido e de fácil dissolução, tais como leite, creme e bebidas em pó; como estabilizante de suspensões em sucos de frutas com polpa e molhos diversos; como fator bifidogênico para favorecer o crescimento de bactérias bifido no trato digestivo humano.

Gluconato de potássio pode ser usado como complemento mineral na manutenção de fluido celular e manter equilíbrio osmótico no organismo humano em bebidas isotônicas; usado para substituir o sódio em alimentos para dietas especiais; usado devido a sua alta solubilidade com soluções de fertilizantes líquidos e para sistemas hidropônicos; combinado com soda e outros aditivos para remoção de resíduos e limpeza em superfícies metálicas.

Delta-gluconolactona pode ser usado na formação de géis em alimentos, pasta de dentes, pomadas medicinais; como agente intermediário na preparação de sais como gluconato de cálcio, gluconato de cobre, gluconato ferroso, gluconato de zinco, etc.; como agente intermediário na produção de gluconato de clorohexidina, usado como bactericida em produtos de higiene pessoal e produtos de limpeza doméstico.

A glicose é a matéria prima usada na produção do ácido glucônico. Nos países do hemisfério norte a glicose seria obtida a partir da hidrólise enzimática do amido de milho;

nos países tropicais seria um xarope de glicose/frutose, obtida pela inversão da sacarose de cana de açúcar. Esta última opção seria economicamente interessante, pois seria possível obter ácido glucônico e frutose no mesmo processo (caso a conversão de glicose fosse total), sendo que o ácido seria separado através de precipitação sob forma de gluconato de cálcio. Outra opção, também economicamente interessante, é a conversão parcial da glicose, resultando na obtenção de um xarope enriquecido em frutose, além do ácido glucônico.

A obtenção da frutose pode ser interessante, pois a frutose comercial é cerca de 10 vezes mais cara do que a sacarose. A frutose é um açúcar 1,5 vezes mais doce do que a sacarose e tem grande utilização na indústria alimentícia e farmacêutica.

A frutose industrialmente é apresentado sob 2 formas: xarope líquido e cristalizado.  
Vantagens da frutose:

- mais doce do que a sacarose, fornecendo menor quantidade de calorias
- maior solubilidade, não se cristaliza com facilidade
- absorção mais rápida pelo organismo

Na fabricação de sucos e refrigerantes a utilização de açúcar sob forma líquida pode ser vantajosa; a sacarose não é apropriada pois se cristaliza em altas concentrações; o que não acontece com o xarope invertido ou xaropes com alta concentração de frutose; xaropes com alta concentração de frutose poderiam ser uma alternativa para a indústria de sucos e refrigerantes pois além de facilitarem a manipulação poderiam ser fornecidos com a concentração de frutose desejada. O xarope com alta concentração de frutose (HFS) é muito utilizado nos Estados Unidos da América; o xarope HFS-45 e HFS-55, com respectivamente 45% e 55% de frutose são os mais utilizados na indústria de refrigerantes.

Nos Estados Unidos a indústria de refrigerantes utiliza o xarope de glicose/frutose para confeccionar seus produtos. O xarope é produzido a partir do amido do milho utilizando

enzimas amilolíticas (  $\alpha$ -amilase e amiloglucosidase) para transformar o amido em glicose e a glicose-isomerase para obter a frutose da glicose.

A transformação da glicose em frutose não é completa (cerca de 42%) ; para aumentar o teor de frutose, e conseguir um teor de doçura semelhante à da sacarose, são utilizadas resinas de troca iônica que separa a frutose da glicose; esta última é reciclada para ser transformada em frutose pela glicose-isomerase. O teor de frutose é importante pois além de aumentar o teor de doçura torna o xarope mais estável, pois a frutose é mais solúvel do que a glicose. Outras vantagens de trabalhar com um produto líquido seriam a facilidade de armazenamento e manuseio em relação ao açúcar sólido. O xarope possui 77% de sólidos e deve ser mantido entre 35°C e 40°C para não cristalizar (HANOVER & WHITE, 1993). Essa tecnologia tornou os E.U. A. independente dos fornecedores de açúcar dos países tropicais.

Existem vários processos para separação da frutose de uma solução proveniente da inversão da sacarose : uso de resinas de troca iônica, cristalização, precipitação com cálcio, retirada da glicose. Neste último processo, como citado anteriormente, a glicose pode ser transformada em ácido glucônico pelas enzimas glicose-oxidase/catalase com injeção de ar, adição de sal de cálcio forma o gluconato de cálcio que é insolúvel e pode ser separado, o xarope obtido seria uma solução concentrada de frutose (TEGGE ,1979).

## II.OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo do trabalho é obter um modelo matemático adequado do sistema de enzima imobilizada glicose-oxidase/catalase em regime transiente, operando um reator contínuo de tanque agitado, com aeração, para transformar a glicose em ácido glucônico.

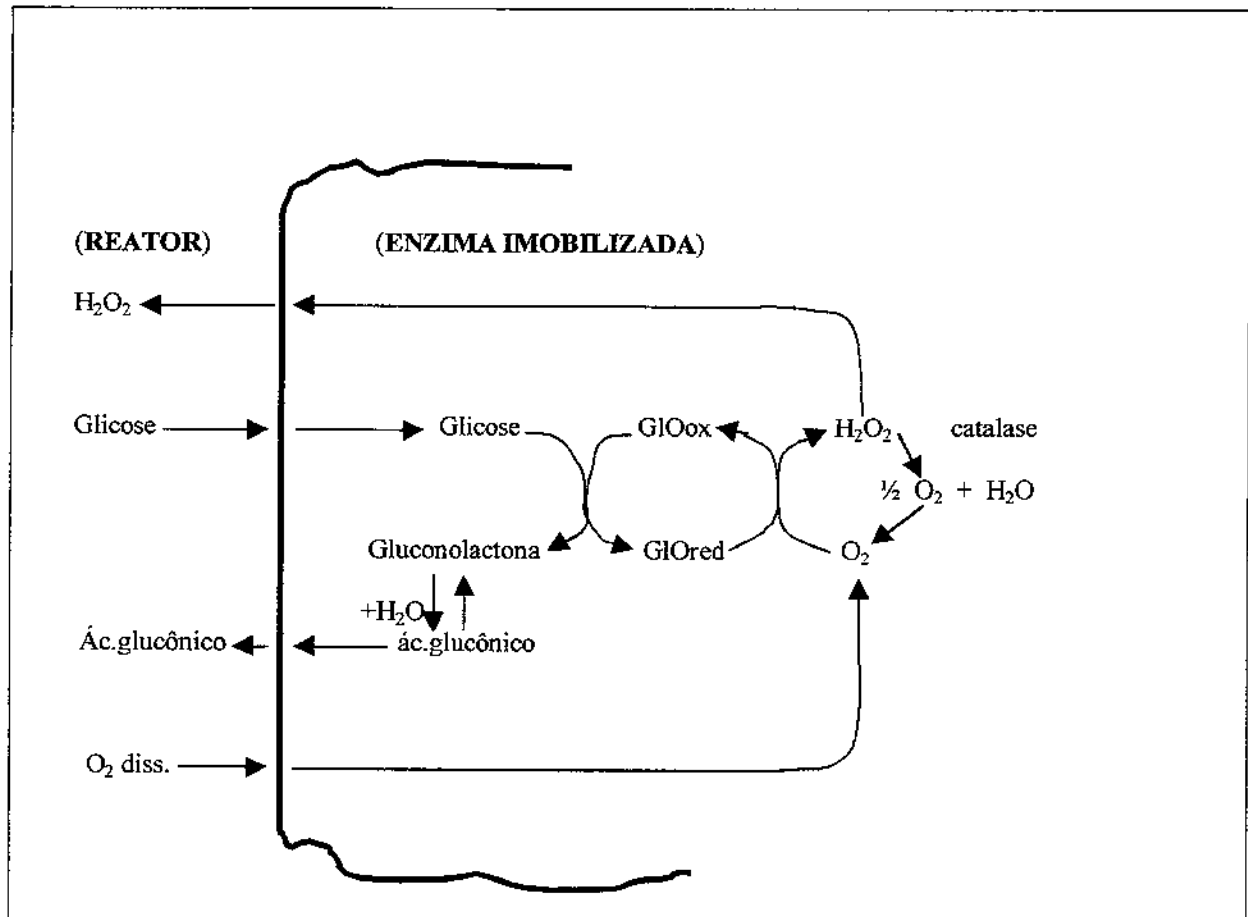
Com o modelo deseja-se otimizar o sistema para prolongar a vida das enzimas operando com altas concentrações de glicose semelhantes às utilizadas na produção do ácido glucônico pelo método tradicional, cerca de 350 g/L. Isso implica em manter altas taxas de consumo de glicose, altas taxas de transporte de  $O_2$  dissolvido que implica em alta concentração de  $O_2$  dissolvido saturado que pode ser conseguido mantendo alta pressão do ar injetado no reator. Entretanto alta taxa de consumo de glicose também significa alta taxa de produção de  $H_2O_2$ , daí a necessidade da catalase no sistema para manter a concentração de  $H_2O_2$  em níveis toleráveis para as 2 enzimas.

Então essas seriam as variáveis utilizadas na otimização do sistema:

- concentração de glicose-oxidase na enzima imobilizada
- concentração da catalase na enzima imobilizada
- pressão do ar no reator
- temperatura no reator
- tempo de residência da alimentação de glicose no reator
- fração volumétrica da enzima imobilizada no reator
- raio da partícula

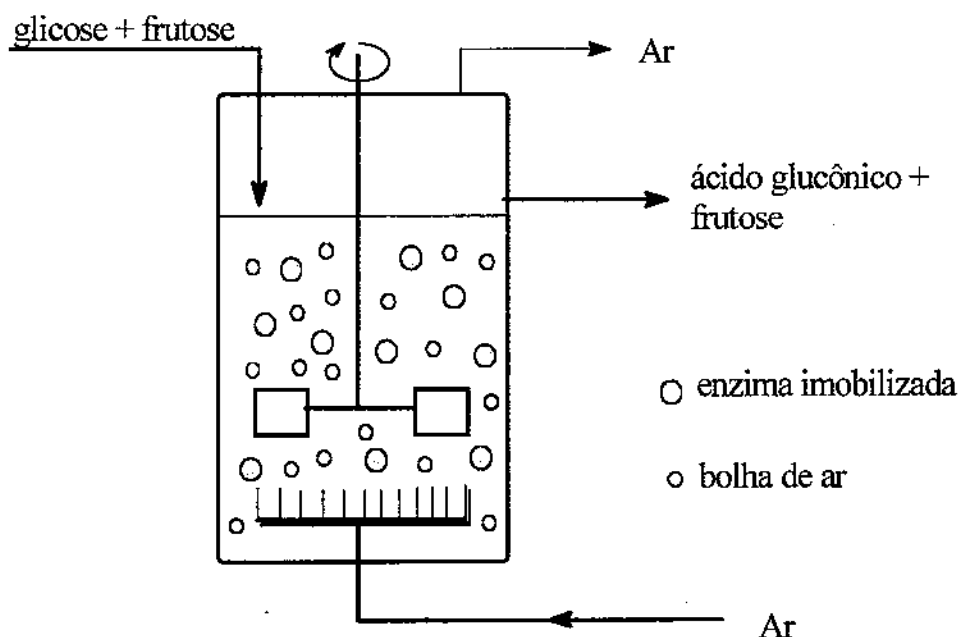
Para que o modelo fique mais fiel à realidade é preciso que os coeficientes de transferência de massa das diversas substâncias que participam do processo, sejam determinadas em função das condições ambientais: concentração da glicose, temperatura, densidade do meio, viscosidade do meio; as difusividades efetivas das substâncias no suporte das enzimas imobilizadas também devem variar em função das condições ambientais; a concentração do oxigênio dissolvido saturado deve variar em função da pressão do ar, temperatura e concentração da glicose.

O modelo assim proposto servirá para estudar, analisar e otimizar as condições para que o processo apresente vida média adequada para as enzimas, alta conversão, boa produtividade, condições necessárias para que o processo seja economicamente viável em escala industrial.



**Figura 1 - Reações e difusão de componentes na enzima imobilizada**





**Figura 2 - Reator para produção de ácido glucônico**

Na figura 1 a glicose-oxidase se apresenta nas formas reduzida (GLOred) e oxidada (GLOox), sendo esta última a forma ativa da enzima. As enzimas estão fixadas no suporte da enzima imobilizada. As demais substâncias reagem e se movem no interior da partícula, bem como para dentro e fora da mesma.

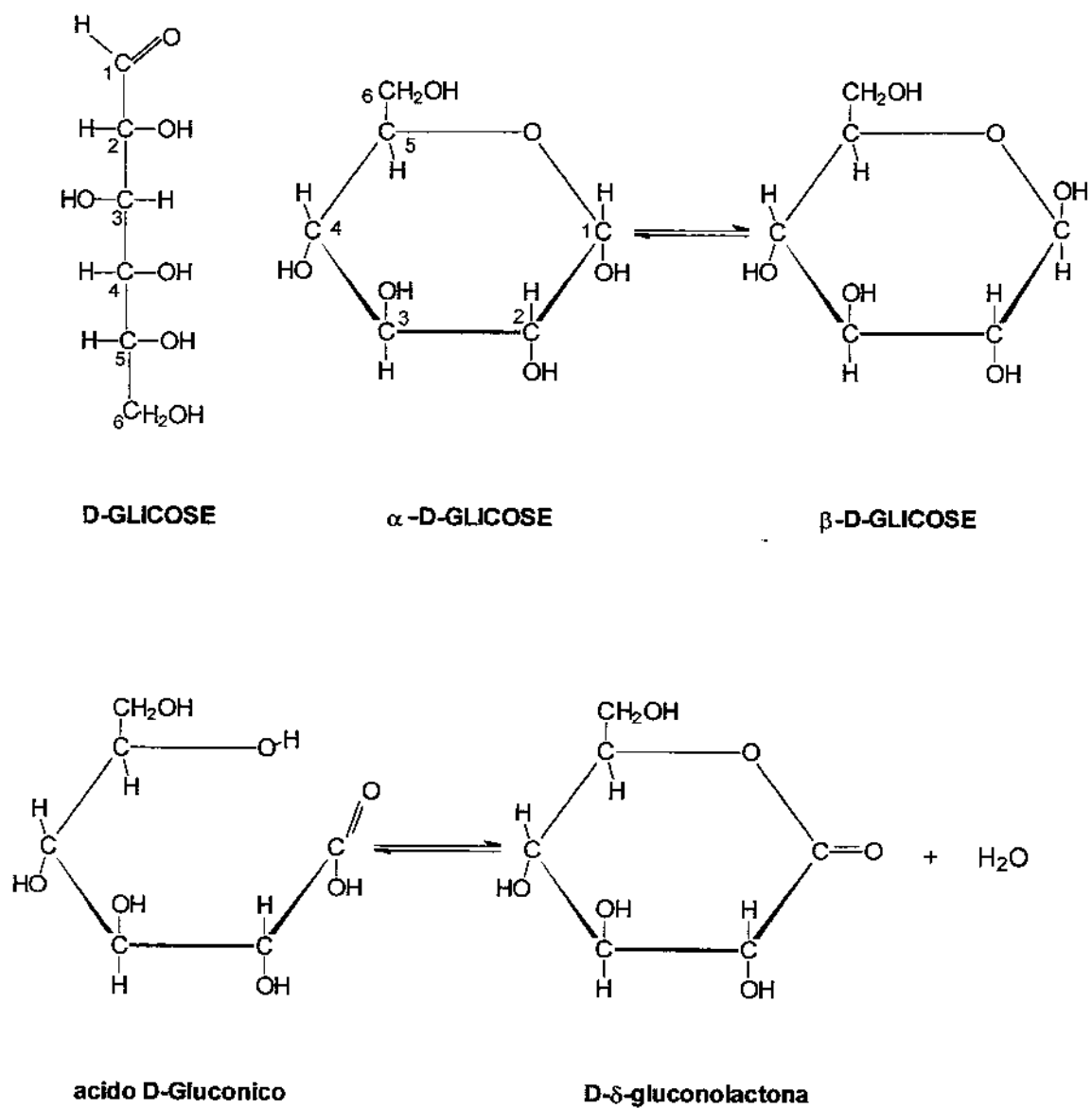
Os sistemas de aeração e agitação mostrados na figura 2 são apenas esquemáticos; esses sistemas devem ser projetados para minimizar a fragmentação das partículas da enzima imobilizada; para evitar perdas de fragmentos pelo fluxo de saída do reator.

### **III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **III.1 GLICOSE-OXIDASE**

A enzima glicose-oxidase (E.C. 1.1.3.4) oxida a  $\beta$ -D-glicose em ácido glucônico que fica em equilíbrio com a D- $\delta$ -gluconolactona (ver figura 3). A enzima está ligada a 2 moléculas de FAD ; remoção do FAD provoca perda completa de atividade. A presença de  $O_2$  (ou outro oxidante) é também essencial para que a atividade da mesma se mantenha. A enzima tem peso molecular de 150.000 (WHITAKER, 1972a).

Glicose-oxidase tem sido utilizada para análise quantitativa da glicose na medicina, bem como de outros açúcares: lactose (associado com lactase); sacarose (associado com invertase). A enzima imobilizada em pequenas colunas pode ser utilizada na análise rápida da glicose através da determinação de  $H_2O_2$  por um sensor (CRUEGER & CRUEGER, 1983).



**Figura 3 - Estruturas da glicose, ácido glucônico e gluconolactona**

### III.2 PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO POR MICRORGANISMOS

Tradicionalmente o ácido glucônico é obtido por fermentação em batelada, com o uso do *Aspergillus niger*, porém outros fungos podem ser utilizados; *Penicillium variabile* (PETRUCCIOLI et alii, 1994), *Aureobasidium pullulans* (ANASTASSIADIS et alii, 1992) e bactérias também como *Gluconobacter oxidans* (HARTMEIER, 1991), *Acetobacter methanolicus* (POEHLAND et alii, 1993), *Zymomonas mobilis* (CHUN & ROGERS, 1988). Nesse processo existem 2 fases: a primeira onde ocorre o crescimento do microrganismo e a segunda onde acontece a secreção da enzima glicose-oxidase. Nessa fase é adicionada solução concentrada de glicose que é oxidada para ácido glucônico. A reação é realizada fora da célula pela enzima secretada pelo microrganismo e induzida pela glicose (MISCHAK et alii, 1985).

A temperatura da fermentação varia de 28 a 32 °C; a aeração de 1 a 1,5 vvm (volume de ar/volume de nutrientes/min). O rendimento do produto pode atingir 90-95% com tempo de fermentação de 60 a 70 h e pressão do ar de 2 bar. O micélio pode ser usado várias vezes, evitando a etapa de crescimento celular. A glicose é adicionada durante a operação e a produtividade chega até a 250 g/L de glicose com 95% de conversão em 24 h, ou seja  $1,53 \times 10^{-5}$  moles de ácido glucônico / (L.s); o pH do meio deve ser mantido acima de 3,0 para evitar a inativação da enzima, a neutralização é feita com NaOH ou CaCO<sub>3</sub>, apesar da solubilidade do gluconato de cálcio ser de 40 g/L é possível atingir 150 g/L sem precipitação; com o NaOH é possível atingir 340 g/L sem precipitação do gluconato de sódio (ROHR & KUBICEK, 1983)

A inovação seguinte foi a utilização de células imobilizadas e/ou processo contínuo; *Gluconobacter oxydans* imobilizada em alginato operando em processo contínuo (TRAMPER et alii, 1983); *Gluconobacter oxydans* imobilizada em fibras de nylon operando em processo contínuo (SEISKARI et alii, 1985); *Zymomonas mobilis* imobilizada em gel de alginato-celite para produção de ácido glucônico e sorbitol (CHUN & ROGERS, 1988); *Aspergillus niger* imobilizado com alginato de cálcio usado em processos de batelada com aspersão de ar enriquecido com oxigênio (MORESI et alii, 1991); sistemas

contínuos de produção com *Acetobacter methanolicus* (POEHLAND et alii, 1993); fermentação contínua para produção de ácido glucônico com *Aureobasidium pullulans* (ANASTASSIADIS et alii, 1992).

Os vários aspectos que influenciam a produção de ácido glucônico por microrganismos foram estudados, como a concentração da glicose. VELIZAROV & BESCHKOV, (1994) fizeram experimentos com diferentes concentrações de glicose de 40 g/L até 210 g/L em reator de batelada com o *Gluconobacter oxydans*; com alta concentração de glicose, o pH caiu a menos de 2 e a produção de ácido glucônico foi paralisada; a taxa máxima de crescimento específico foi de  $0,39\text{ h}^{-1}$  e a produtividade atingiu 53 mM/h com conversão de 90,4%.

MORESI et alii (1991), estudaram a produção de ácido glucônico com *Aspergillus niger* variando a concentração de glicose e do  $\text{O}_2$  dissolvido; aumento de 60 g/L a 160 g/L de glicose não apresentou efeito na conversão mas diminuiu a taxa de produção do ácido, porém esse efeito foi contrabalançado pelo aumento da concentração do  $\text{O}_2$  dissolvido, para isso o ar foi enriquecido com  $\text{O}_2$ .

TRAEGER et alii (1991) utilizaram o *Aspergillus niger* com ar enriquecido com oxigênio até 100% na pressão de 1 bar. O meio tinha 100 g/L de glicose, 20 g/L de água de processamento de milho ('corn steep liquor') e sais a 30 °C e pH de 6,5. Com 100% de oxigênio a taxa de produção do ácido aumentou de 3 vezes em relação ao ar normal.

SAKURAI et alii (1991) utilizaram *Aspergillus niger* imobilizado em fios de nylon em cultivo em batelada para produção de ácido glucônico chegando a atingir até 300 g/L de ácido, produtividade de 60 g/(L.h) em presença de 150 ppm de  $\text{O}_2$  dissolvido, a concentração normal de  $\text{O}_2$  dissolvido é de 8 ppm a 1 atm e 25 °C.

O uso da enzima catalase coimobilizada com *Gluconobacter oxydans* em esferas de alginato resultou em taxa de reação 8 vezes maior do que a fermentação convencional com aeração e células livres (HARTMEIER, 1991).

Esses estudos indicam vários fatores que devem ser considerados na produção de ácido glucônico por microrganismos:

- Manter valor de pH próximo do ideal para glicose-oxidase, pH=6,0 ;  
KOZHUKHAROVA et alii, (1988) mostraram que pH=6,0 é o mais estável para a glicose-oxidase livre e imobilizada em gel de polivinilálcool
- Aumentar a taxa de transporte de O<sub>2</sub> dissolvido que provoca um aumento da concentração da forma ativa da glicose-oxidase que por sua vez aumenta a taxa de produção do ácido glucônico . A taxa de transporte do O<sub>2</sub> dissolvido é controlada pela concentração do O<sub>2</sub> dissolvido saturado; esta é controlada pela pressão do ar e pelo conteúdo de oxigênio no ar.
- Adicionar catalase ao sistema ou usar um microrganismo que produza mais catalase; os microrganismos produtores da glicose-oxidase, geralmente produzem a catalase (ROSENBERG et alii, 1992) , (FIEDUREK & GROMADA, 1997) que minimiza a ação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### **III.3 ESTUDOS SÔBRE A GLICOSE-OXIDASE IMOBILIZADA**

O próximo passo importante foi a utilização da glicose-oxidase imobilizada para produção ao ácido glucônico que apresenta uma série de vantagens em relação aos processos tradicionais:

- possibilidade da utilização em reatores contínuos, tornando possível o uso econômico de uma enzima de custo elevado como a glicose-oxidase
- maior rendimento, pois não há microrganismos para crescer e manter
- produto mais puro, pois não existem subprodutos produzidos pelo microrganismo, nem sais ou outras substâncias que fazem parte de um meio de fermentação

- processo mais fácil de ser controlado
- processo mais econômico, pois não existe a necessidade de fazer a conservação, manipulação e crescimento de microrganismo
- possibilidade de uso prolongado do sistema ; por exemplo, meia vida de 3 meses em um sistema piloto com glicose-oxidase e catalase coimobilizadas para redução de O<sub>2</sub> dissolvido de cerveja (CRUEGER & CRUEGER, 1983)

Enzimas imobilizadas apresentam vários problemas quanto à sua preparação e uso:

- necessidade de enzimas purificadas e com boa atividade
- custo do processo de imobilização
- inativação da enzima imobilizada
- problemas de difusão de substratos e produtos

A inativação da enzima imobilizada pode ser causada por diversos fatores: temperatura, pH, inibição por substratos ou produtos, inativação devido à presença de substâncias que alteram ou destroem a estrutura da enzima. A preservação da atividade enzimática é essencial para um processo que utiliza enzima imobilizada.

No caso da glicose-oxidase, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o principal responsável pela inativação da enzima. Essa ação é reforçada pelo espaço confinado de uma enzima imobilizada. Esse fato foi estabelecido nas primeiras experiências com a enzima imobilizada (PITCHER, 1980); e ainda permanece como o maior problema para que haja um processo efetivo de produção de ácido glucônico com glicose-oxidase imobilizada.

Na imobilização da glicose-oxidase ou do complexo glicose-oxidase/catalase os mais diversos métodos e suportes foram utilizados; esferas de vidro através da ligação covalente com 3-aminopropiltrietoxissilano e diazotização da glicose-oxidase que foi utilizado em um reator de reciclo de leito fixo para estudos cinéticos ( RAMACHANDRAN & PERLMUTTER , 1976 ); imobilização da glicose-oxidase em partículas de carvão ativado

com 1(3-dimetil-aminopropil)-3-etilcarbodiimida para estudar os efeitos do tamanho da partícula na atividade enzimática e fator de eficácia (BAILEY & CHO, 1983); glicose-oxidase e catalase foram imobilizadas com gel de poliacrilamida para estudar a cinética da remoção da glicose da clara de ovo (KOBAYASHI et alii, 1978); glicose-oxidase imobilizada por inclusão em hidrogel de sílica para estudos sobre pH, temperatura na cinética enzimática e utilização da glicose-oxidase/catalase em hidrogel para produção de ácido glucônico (KOJUHAROVA et alii, 1988); complexo glicose-oxidase/catalase imobilizadas em óxido de titânio para estudar o efeito da porosidade do suporte na atividade enzimática (MESSING, 1974); glicose-oxidase imobilizada em esferas de vidro com ligação com glutaraldeído para estudar a inativação da enzima pelo  $H_2O_2$  em coluna de leito fixo (MALIKKIDES & WEILAND 1982); glicose-oxidase e catalase imobilizadas em colágeno com glutaraldeído para estudos da influência do tempo e  $H_2O_2$  na inativação das enzimas (TSE & GOUGH, 1987); estudo sobre imobilização de glicose-oxidase e catalase absorvidas em micro esferas de vidro cobertas com polietiliminina e posteriormente tratadas com glutaraldeído, para verificar atividades enzimáticas e quantidades de enzimas absorvidas (WASSERMAN et alii, 1980); glicose-oxidase e invertase coimobilizadas em gel de poli-2-hidroxietilmetacrilato usando sacarose como substrato para produzir ácido glucônico em reator tubular contínuo de leito empacotado (MERCER & O'DRISCOLL, 1981); glicose-oxidase imobilizada em esferas de alginato de cálcio com partículas de paládio que decompõe o  $H_2O_2$ , prevenindo a inativação da enzima, o sistema foi utilizado em um reator "airlift" em regime descontínuo (NAKAO et alii, 1997); glicose-oxidase e catalase coimobilizadas com gel de acrilamida e utilizadas em coluna de leito fluidizado para estudos sobre cinética enzimática e cálculo do coeficiente de transferência volumétrica da fase gás-líquida (SADA et alii, 1983); glicose-oxidase e catalase coimobilizadas em gel derivado da acrilamida para estudos cinéticos e determinação de equações de inativação das enzimas em função do  $H_2O_2$  (BUCHHOLZ & GODELMANN, 1978)

Considerando o  $H_2O_2$  como a principal substância que causa inativação da glicose-oxidase, vários estudos foram feitos para diminuir os efeitos do mesmo : estudos onde a catalase foi utilizada para proteger a glicose-oxidase; RICHTER & HEINECKER, (1979); NAKAO et alii, (1997); KOBAYASHI et alii, (1978) ; MESSING, (1974) ; SADA et alii,



(1983) ; BUCHHOLZ & GODELMANN, (1978); carvão ativado foi utilizado como suporte e agente de decomposição do  $H_2O_2$  (CHO & BAILEY, 1978); partículas de paládio utilizadas para decompor o  $H_2O_2$  (NAKAO et alii, 1997); utilização da benzoquinona / glicose-oxidase imobilizadas em suporte com eletrodo para regenerar a enzima prevenindo aparecimento de  $H_2O_2$  (BOURDILLON et alii, 1988); uso de alta razão catalase/glicose-oxidase para diminuir inativação da glicose-oxidase (TARHAN & TELEFONCU, 1990) .

Diversos estudos confirmam que pH=6,0 e temperatura de 30°C são valores ótimos para o sistema glicose-oxidase/catalase imobilizadas; KOBAYASHI et alii, (1978); KOJUHAROVA et alii, (1988); CHO & BAILEY, (1978).

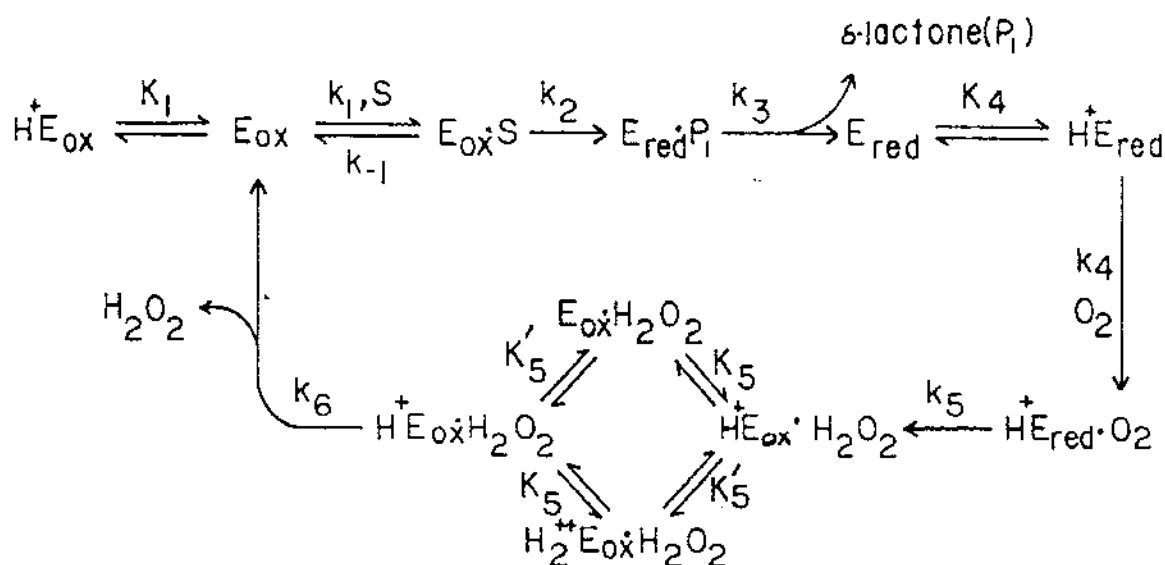
Estabilidade enzimática é muito importante quando se trabalha com enzimas imobilizadas; glicose-oxidase imobilizada em colágeno e tratada com glutaraldeído, apresentou meia-vida de 75 dias a 37°C , pH=7,3 sem  $H_2O_2$  ; meia-vida de 5 dias com 0,10 mM de  $H_2O_2$  nas mesmas condições; catalase imobilizada apresentou meia-vida de 55 dias sem  $H_2O_2$  ; meia-vida de 27 dias com 0,01 mM de  $H_2O_2$  ; meia-vida de 2 dias com 0,40 mM de  $H_2O_2$  (TSE & GOUGH, 1987). Portanto glicose-oxidase e catalase possuem boa estabilidade desde que não haja  $H_2O_2$  ou a concentração do mesmo seja pequena. Altas concentrações de  $O_2$  dissolvido aumentam a taxa de produção de ácido glucônico mas também a do  $H_2O_2$  e sua concentração, diminuindo a atividade da glicose-oxidase; isto pode ser comprovado para experimentos com concentração de  $O_2$  dissolvido de 0,27 mM corresponde a meia-vida de 50h, concentração de 1,30 mM corresponde a meia-vida de 27h e concentração de 3,90 mM corresponde a meia-vida de 7h (PRENOSIL, 1979).

### **III.4 REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO**

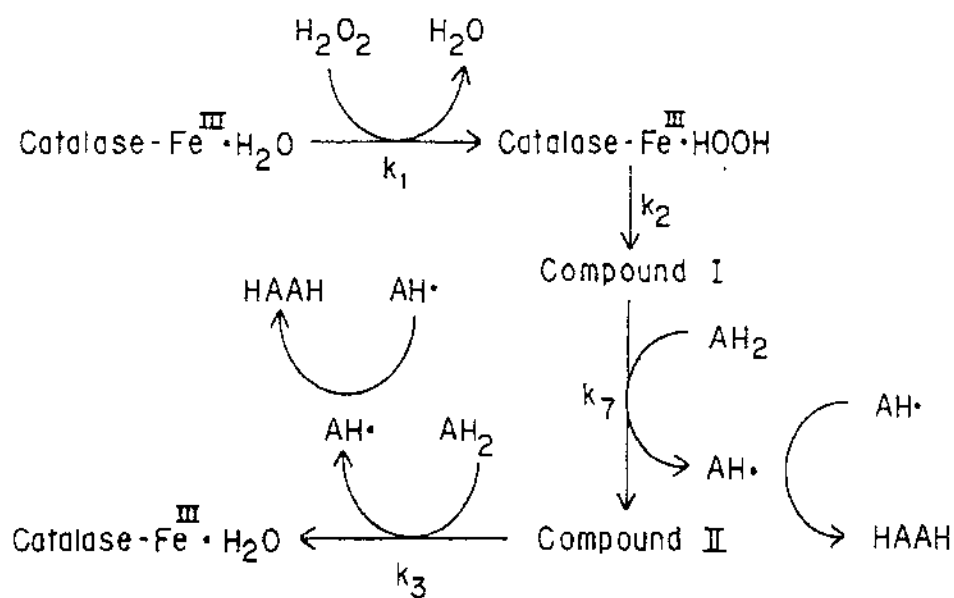
A transformação da glicose em ácido glucônico é bastante complexa, envolvendo a glicose-oxidase na formação de inúmeros compostos intermediários e oxigênio dissolvido como substância integrante da reação (WHITAKER, 1972 a), ver figura 4.

A catalase (E.C. 1.11.1.6) apesar de não fazer parte das reações para formação do ácido glucônico, é essencial para manter em níveis adequados a concentração do  $H_2O_2$  e assim preservar a glicose-oxidase, além de fornecer uma quantidade adicional de  $O_2$ . A catalase pode ser obtida de animais, plantas e microrganismos, o peso molecular é de aproximadamente 240.000, possui um grupo prostético contendo  $Fe^{III}$ . A reação completa da transformação do  $H_2O_2$  também é complexa (WHITAKER, 1972b), ver figura 5.

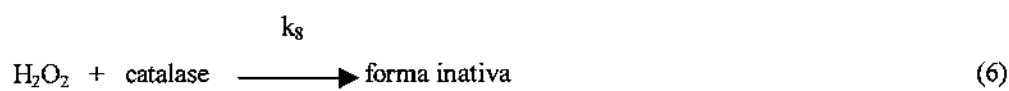
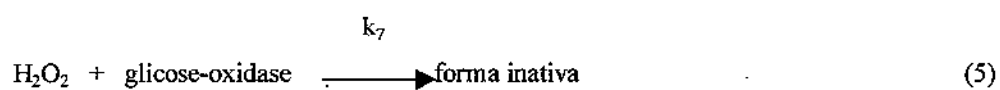
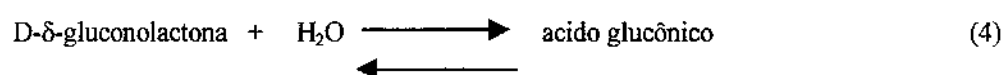
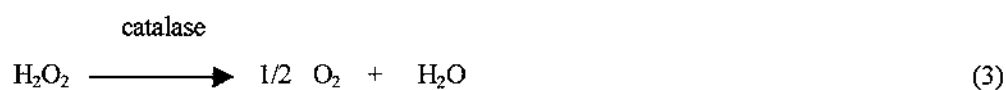
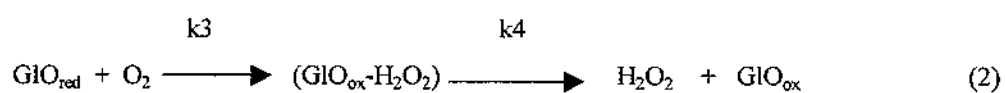
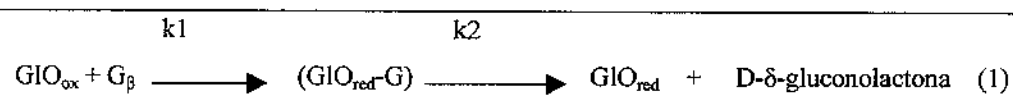
Um mecanismo cinético simplificado é apresentado na figura 6 por REUSS & BUCHHOLZ (1979).



**Figura 4 - Reações da glicose-oxidase**



**Figura 5 - Reações da catalase**



$\text{G}_{\beta}$  -  $\beta$ -D- glicose

$\text{GLO}_{\text{ox}}$  - forma oxidada da glicose-oxidase (ativa)

$\text{GLO}_{\text{red}}$  - forma reduzida da glicose-oxidase (não ativa)

**Figura 6 - Reações e inativação da glicose-oxidase e da catalase**

A reação complexa da figura 4 mostra como a glicose-oxidase, glicose e  $\text{O}_2$  dissolvido reagem para produzir ácido glucônico e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . DUKE et alii, (1969) demonstraram que essa reação pode ser simplificada para aquela apresentada na figura 4 ;

reações (1) e (2). Considerando que as concentrações dos complexos são constantes, a reação da glicose-oxidase pode ser representada por:

$$v_{GLICOSE} = V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_O[G]}$$

onde,

$$V_{MAXGLO} = [GLO] (1/k_2 + 1/k_4)^{-1}$$

$$K_G = (1/k_1) (1/k_2 + 1/k_4)^{-1}$$

$$K_O = (1/k_3) (1/k_2 + 1/k_4)^{-1}$$

Como [GLO]- concentração da glicose-oxidase (moles/L) é difícil de ser determinada,  $V_{MAXGLO}$  – moles de glicose consumida.  $L^{-1}.s^{-1}$  pode ser representado por  $V_{MAXGLO} = (\text{unidades de glicose-oxidase}) / L$ . O número de unidades de uma solução de glicose-oxidase livre ou de uma certa quantidade de glicose-oxidase imobilizada pode ser determinada experimentalmente.

A reação da catalase para decompor o  $H_2O_2$  também é bastante complexa conforme pode-se ver pela figura 5, mas pode ser representada por uma equação que segue a cinética de Michaelis-Menten (REUSS & BUCHHOLZ, 1979):

$$v_{H_2O_2} = \frac{V_{MAXCAT} [H_2O_2]}{K_{H_2O_2} + [H_2O_2]}$$

onde,

$$V_{MAXCAT} = (\text{unidades de catalase}/L)$$

$K_{H_2O_2}$  – constante de Michaelis-Menten para catalase

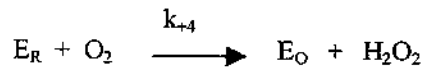
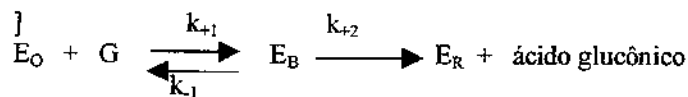
$V_{MAXCAT}$  pode ser determinada calculando a atividade da catalase.

### **III.5 MODELOS PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO**

REUSS & BUCHHOLZ, (1979) usaram modelo de um sistema glicose-oxidase/catalase imobilizadas em partículas esféricas com equações para inativação das 2 enzimas pelo  $H_2O_2$ , uma reação de primeira ordem em relação ao  $H_2O_2$ ; as taxas de reação para a glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  foram derivadas das reações da figura 6; a catalase foi representada pela cinética de Michaelis-Menten; foi considerado um regime transiente em reator descontínuo. O método para resolver o sistema de equações do modelo foi o método das diferenças finitas com linearização das equações das reações, que resultava em um sistema de equações lineares algébricas. Vários estudos foram feitos com o modelo; a influência da concentração da glicose-oxidase na taxa de consumo de glicose, em que alta concentração da glicose-oxidase resultava em rápida degradação das enzimas; a influência da concentração da catalase na taxa de consumo da glicose, foi encontrado que maior concentração da catalase preserva as enzimas.

BUCHHOLZ & GODELMANN, (1978) usaram um modelo pseudo homogêneo para o sistema glicose-oxidase/catalase imobilizadas em reatores contínuos de tanque agitado; as equações diferenciais obtidas foram resolvidas por um computador analógico. Simulações foram comparadas com experiências de laboratório; nesse mesmo trabalho foram feitas determinações de constantes de inativação das 2 enzimas pelo  $H_2O_2$ .

PARKER & SCHWARTZ, (1987) utilizaram um mecanismo cinético da glicose-oxidase um pouco diferente daquele apresentado na figura 4, conforme indicado a seguir:



$E_O$  – glicose-oxidase na forma oxidada

$E_R$  – glicose-oxidase na forma reduzida

As equações para as taxas de reação de glicose e  $O_2$  dissolvido são semelhantes às das obtidas pelo mecanismo cinético da figura 6 , com a diferença da ausência da catalase. O estudo foi feito em regime estacionário utilizando o método de colocação ortogonal para discretização das equações diferenciais. Foram analisados os efeitos de vários parâmetros no modelo no perfil da glicose e  $O_2$  dissolvido no interior da enzima imobilizada.

PRENOSIL, (1979) utiliza um modelo pseudo homogêneo para sistema enzimático glicose-oxidase/catalase imobilizado em um reator com reciclo de leito fixo, em regime transiente. Foram estudados o efeito da vazão na conversão da glicose; a influência da composição do oxigênio do ar na taxa de consumo da glicose; a inativação da glicose-oxidase em função do tempo, com variação da concentração enzimática; a influência da catalase na inativação da glicose-oxidase.

## IV. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO

### IV.1 EQUAÇÕES DE BALANÇO DE MASSA NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS

#### IV.1.1 Balanço de massa para glicose na partícula esférica

$$\frac{\partial [G]}{\partial t} = D_{efG} \left[ \frac{\partial^2 [G]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [G]}{\partial r} \right] - V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G [O_2] + K_O [G]}$$

(IV.1.1.1)

t – tempo (s)

r – distancia ao centro da partícula (m)

R – raio da partícula (m)

$D_{efG}$  – difusividade efetiva para glicose na partícula ( $m^2/s$ )

[G] – concentração da glicose(moles/L)

[O<sub>2</sub>] – concentração do oxigênio dissolvido (moles/L)

$V_{MAXGLO}$  – taxa de consumo máximo da glicose-oxidase (moles/(L.s))

$K_G$  – constante de equilíbrio para glicose (moles/L)

$K_O$  – constante de equilíbrio para oxigênio dissolvido (moles/L)

$K_G = (1/k_1)/(1/k_2 + 1/k_4)$

$K_O = (1/k_3)/(1/k_2 + 1/k_4)$

Condições inicial e de contorno:

$$t = 0 \Rightarrow [G] = 0 \quad (IV.1.1.2)$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{d[G]}{dr} = 0 \quad (IV.1.1.3)$$



$$r = R \Rightarrow D_{effG} \frac{d[G]}{dr} = k_{SG}([G]_R - [G]_S) \quad (IV.1.1.4)$$

$[G]_R$  – concentração de glicose no reator (moles/L)

$[G]_S$  – concentração de glicose na superfície da partícula (moles/L)

$k_{SG}$  – coeficiente de transferência de massa da glicose (m/s)

#### IV.1.2 Balanço de massa para oxigênio dissolvido na partícula esférica

$$\begin{aligned} \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{effO_2} \left[ \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [O_2]}{\partial r} \right] - V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G [O_2] + K_O [G]} \\ + \frac{1}{2} V_{MAXCAT} \frac{[H_2O_2]}{K_{H_2O_2} + [H_2O_2]} \end{aligned} \quad (IV.1.2.1)$$

$D_{effO_2}$  – difusividade efetiva para  $O_2$  dissolvido na partícula ( $m^2/s$ )

$[O_2]$  – concentração de  $O_2$  dissolvido no reator (moles/L)

$[H_2O_2]$  – concentração de  $H_2O_2$  no reator (moles/L)

$V_{MAXCAT}$  – taxa de consumo máximo de  $H_2O_2$  (moles/(L.s))

$K_{H_2O_2}$  – constante de Michaelis-Menten  $H_2O_2$  (moles/L)

Condições inicial e de contorno:

$$t = 0 \Rightarrow [O_2] = [O_2]_{SAT} \quad (IV.1.2.2)$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{d[O_2]}{dr} = 0 \quad (\text{IV.1.2.3})$$

$$r = R \Rightarrow D_{\text{eff}O_2} \frac{d[O_2]}{dr} = k_{SO_2} ([O_2]_R - [O_2]_S) \quad (\text{IV.1.2.4})$$

$[O_2]_{\text{SAT}}$  – concentração de oxigênio dissolvido saturado (moles/L)

$[O_2]_S$  – concentração de oxigênio dissolvido na superfície da partícula (moles/L)

$[O_2]_R$  – concentração de oxigênio dissolvido no reator (moles/L)

$k_{SO_2}$  – coeficiente de transferência de massa do oxigênio dissolvido (m/s)

#### IV.1.3 Balanço de massa para $H_2O_2$ na partícula esférica

$$\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} = D_{\text{eff}H_2O_2} \left[ \frac{\partial^2 [H_2O_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial r} \right] + \frac{V_{\text{MAXGLO}} [O_2] [G]}{[O_2] [G] + K_G [O_2] + K_o [G]} - V_{\text{MAXCAT}} \frac{[H_2O_2]}{K_{H_2O_2} + [H_2O_2]} \quad (\text{IV.1.3.1})$$

$D_{\text{eff}H_2O_2}$  – difusividade efetiva para  $H_2O_2$  na partícula ( $m^2/s$ )

$[H_2O_2]$  – concentração de  $H_2O_2$  na partícula (moles/L)

$K_{H_2O_2}$  – constante de Michaelis-Menten para  $H_2O_2$  (moles/L)

Condições inicial e de contorno:

$$t = 0 \Rightarrow [H_2O_2] = 0 \quad (\text{IV.1.3.2})$$

$$r=0 \Rightarrow \frac{d[H_2O_2]}{dr} = 0 \quad (IV.1.3.3)$$

$$r=R \Rightarrow D_{efH_2O_2} \frac{d[H_2O_2]}{dr} = k_{SH_2O_2} ([H_2O_2]_R - [H_2O_2]_S) \quad (IV.1.3.4)$$

$[H_2O_2]_S$  – concentração de  $H_2O_2$  na superfície da partícula (moles/L)

$[H_2O_2]_R$  – concentração de  $H_2O_2$  no reator (moles/L)

$k_{SH_2O_2}$  – coeficiente de transferência de massa para  $H_2O_2$  (m/s)

#### IV.1.4 Balanço de massa para ácido glucônico na partícula esférica

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = D_{efP} \left[ \frac{\partial^2 [P]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [P]}{\partial r} \right] + V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_O[G]} \quad (IV.1.4.1)$$

$D_{efP}$  – difusividade efetiva para ácido glucônico na partícula ( $m^2/s$ )

$[P]$  – concentração de ácido glucônico na partícula (moles/L)

Condições inicial e de contorno:

$$t=0 \Rightarrow [P]=0 \quad (IV.1.4.2)$$

$$r=0 \Rightarrow \frac{d[P]}{dr} = 0 \quad (IV.1.4.3)$$

$$r=R \Rightarrow D_{efP} \frac{d[P]}{dr} = k_{SP} ([P]_R - [P]_S) \quad (IV.1.4.4)$$

$[P]_R$  – concentração de ácido glucônico no reator (moles/L)

$[P]_S$  – concentração de ácido glucônico na superfície da partícula (moles/L)

$k_{SP}$  – coeficiente de transferência de massa para ácido glucônico (m/s)

**IV.1.5 Equação para inativação de glicose-oxidase, com distribuição homogênea de enzima**

$$\frac{dV_{MAXGLO}}{dt} = -k_7 [H_2O_2]_{MEDIA} V_{MAXGLO} \quad (IV.1.5.1)$$

$[H_2O_2]_{MEDIA}$  – concentração média na partícula (moles/L)

$k_7$  – constante cinética de inativação da glicose-oxidase (L moles<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

condição inicial:

$$t=0 \Rightarrow V_{MAXGLO} = (V_{MAXGLO})_0 \quad (IV.1.5.2)$$

**IV.1.6 Equação para inativação da catalase, com distribuição homogênea da enzima**

$$\frac{dV_{MAXCAT}}{dt} = -k_8 [H_2O_2]_{MEDIA} V_{MAXCAT} \quad (IV.1.6.1)$$

$k_8$  - constante cinética de inativação da catalase (L moles<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

condição inicial:

$$t = 0 \Rightarrow V_{MAXCAT} = (V_{MAXCAT})_0 \quad (IV.1.6.2)$$

IV.1.7 Equação para inativação de glicose-oxidase, com a concentração da enzima dependente da concentração do  $H_2O_2$  local, com distribuição não homogênea da enzima

$$\frac{d(V_{MAXGLO})_i}{dt} = -k_7[H_2O_2]_i(V_{MAXGLO})_i \quad (IV.1.7.1)$$

$[H_2O_2]_i$  – concentração de  $H_2O_2$  no ponto i na partícula (moles/L)

$(V_{MAXGLO})_i$  – concentração da enzima no ponto i na partícula (moles  $L^{-1} s^{-1}$ )

condição inicial:

$$t=0 \Rightarrow (V_{MAXGLO})_i = (V_{MAXGLO})_0 \quad (IV.1.7.2)$$

IV.1.8 Equação para inativação da catalase, com a concentração da enzima dependente da concentração do  $H_2O_2$  local, com distribuição não homogênea da enzima

$$\frac{d(V_{MAXCAT})_i}{dt} = -k_8[H_2O_2]_i(V_{MAXCAT})_i \quad (IV.1.8.1)$$

$(V_{MAXCAT})_i$  – concentração da enzima no ponto i na partícula (moles  $L^{-1} s^{-1}$ )

condição inicial:

$$t = 0 \Rightarrow (V_{MAXCAT})_i = (V_{MAXCAT})_0 \quad (IV.1.8.2)$$

## IV.2 EQUAÇÕES DE BALANÇO DE MASSA PARA O REATOR

### IV.2.1 Balanço de massa para glicose no reator

$$V_L \frac{d[G]_R}{dt} = F[G]_0 - F[G]_R - A_p k_{SG} ([G]_R - [G]_S)$$

$A_p$  – área superficial das partículas esféricas no reator

$V_p$  – volume das partículas esféricas no reator

$$V_p = \varepsilon_p \cdot V_T$$

$$\text{número de partículas esféricas no reator} = V_p / (4/3 \cdot \pi \cdot R^3) = (\varepsilon_p \cdot V_T) / (4/3 \cdot \pi \cdot R^3)$$

$$A_p = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \times (\varepsilon_p \cdot V_T) / (4/3 \cdot \pi \cdot R^3) = 3 \cdot \varepsilon_p \cdot V_T / R$$

$$V_L \frac{d[G]_R}{dt} = F[G]_0 - F[G]_R - \frac{3}{R} \varepsilon_p V_T k_{SG} ([G]_R - [G]_S)$$

$$\frac{d[G]_R}{dt} = \frac{F[G]_0}{V_L} - \frac{F[G]_R}{V_L} - \frac{3}{R} \varepsilon_p \frac{V_T}{V_L} k_{SG} ([G]_R - [G]_S)$$

$$\frac{d[G]_R}{dt} = \frac{[G]_0}{t_r} - \frac{[G]_R}{t_r} - \frac{3}{R} \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_L} k_{SG} ([G]_R - [G]_S) \quad (IV.2.1.1)$$

$t$  – tempo (s)

$V_L$  – volume líquido do reator (m<sup>3</sup>)

$V_T$  – volume total do reator (m<sup>3</sup>)

$[G]_R$  – concentração da glicose no reator (moles/L)

$F$  – taxa de alimentação de solução de glicose (m<sup>3</sup>/h)

$[G]_0$  – concentração de glicose na corrente de entrada (moles/L)

$[G]_s$  – concentração de glicose na superfície da partícula (moles/L)

$R$  – raio da partícula (m)

$\varepsilon_p$  – fração de sólidos no reator ( $m^3$  volume partículas/ $m^3$  volume total do reator)

$\varepsilon_L$  – fração de líquido no reator ( $m^3$  volume líquido/ $m^3$  volume total do reator)

$t_r$  – tempo de residência (s)

$t_r = V_L/F$

$\varepsilon_L = V_L/V_T$

condição inicial:

$$t = 0 \Rightarrow [G]_R = 0 \quad (IV.2.1.2)$$

#### IV.2.2 Balanço de massa para oxigênio dissolvido no reator

$$V_L \frac{d[O_2]_R}{dt} = F[O_2]_0 - F[O_2]_R - \frac{3}{R} \varepsilon_p V_T k_{SO_2} ([O_2]_R - [O_2]_s) + k_L a \varepsilon_L V_T ([O_2]_{SAT} - [O_2]_R)$$

$$\frac{d[O_2]_R}{dt} = \frac{F[O_2]_0}{V_L} - \frac{F[O_2]_R}{V_L} - \frac{3}{R} \varepsilon_p \frac{V_T}{V_L} k_{SO_2} ([O_2]_R - [O_2]_s) + k_L a \varepsilon_L \frac{V_T}{V_L} ([O_2]_{SAT} - [O_2]_R)$$

$$\frac{d[O_2]_R}{dt} = \frac{[O_2]_0}{t_r} - \frac{[O_2]_R}{t_r} - \frac{3}{R} \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_L} k_{SO_2} ([O_2]_R - [O_2]_s) + k_L a ([O_2]_{SAT} - [O_2]_R)$$

(IV.2.2.1)

$t$  – tempo (s)

$V_L$  – volume líquido do reator ( $m^3$ )

$V_T$  – volume total do reator ( $m^3$ )

$[O_2]_R$  – concentração de oxigênio dissolvido no reator (moles/L)

$F$  – taxa de alimentação de solução oxigênio dissolvido de ( $m^3/h$ )

$[O_2]_0$  – concentração de oxigênio dissolvido no fluxo de entrada (moles/L)

$[O_2]_s$  – concentração de oxigênio dissolvido na superfície da partícula (moles/L)

$[O_2]_{SAT}$  – concentração do oxigênio dissolvido saturado nas condições do processo (moles/L)

$R$  – raio da partícula (m)

$\varepsilon_P$  – fração de sólidos no reator ( $m^3$  volume partículas/ $m^3$  volume total do reator)

$\varepsilon_L$  – fração de líquido no reator ( $m^3$  volume líquido/ $m^3$  volume total do reator)

$k_{La}$  – coeficiente de transferência de massa para  $O_2$  dissolvido ( $s^{-1}$ )

$t_r$  – tempo de residência (s)

$t_r = V_L/F$

$\varepsilon_L = V_L/V_T$

condição inicial:

$$t = 0 \Rightarrow [O_2]_R = [O_2]_{SAT} \quad (IV.2.2.2)$$

#### IV.2.3 Balanço de massa para $H_2O_2$ no reator

$$\begin{aligned} V_L \frac{d[H_2O_2]_R}{dt} &= F[H_2O_2]_0 - F[H_2O_2]_R + \frac{3}{R} \varepsilon_P V_T k_{SH_2O_2} ([H_2O_2]_S - [H_2O_2]_R) \\ \frac{d[H_2O_2]_R}{dt} &= \frac{F[H_2O_2]_0}{V_L} - \frac{F[H_2O_2]_R}{V_L} + \frac{3}{R} \varepsilon_P \frac{V_T}{V_L} k_{SH_2O_2} ([H_2O_2]_S - [H_2O_2]_R) \\ \frac{d[H_2O_2]_R}{dt} &= \frac{[H_2O_2]_0}{t_r} - \frac{[H_2O_2]_R}{t_r} + \frac{3}{R} \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_L} k_{SH_2O_2} ([H_2O_2]_S - [H_2O_2]_R) \quad (IV.2.3.1) \end{aligned}$$

$t$  – tempo (s)

$V_L$  – volume líquido do reator ( $m^3$ )

$V_T$  – volume total do reator ( $m^3$ )

$[H_2O_2]_R$  – concentração de  $H_2O_2$  no reator (moles/L)

$F$  – taxa de alimentação de solução de  $H_2O_2$  ( $m^3/h$ )

$[H_2O_2]_0$  – concentração de  $H_2O_2$  no fluxo de entrada (moles/L)

$[H_2O_2]_S$  – concentração de  $H_2O_2$  na superfície da partícula (moles/L)

$R$  – raio da partícula (m)



$\varepsilon_P$  – fração de sólidos no reator ( $\text{m}^3$  volume partículas/ $\text{m}^3$  volume total do reator)

$\varepsilon_L$  – fração de líquido no reator ( $\text{m}^3$  volume líquido/ $\text{m}^3$  volume total do reator)

$t_r$  – tempo de residência (s)

$$t_r = V_L/F$$

$$\varepsilon_L = V_L/V_T$$

condição inicial:

$$t = 0 \Rightarrow [H_2O_2]_R = 0 \quad (\text{IV.2.3.2})$$

#### IV.2.4 Balanço de massa para ácido glucônico no reator

$$V_L \frac{d[P]_R}{dt} = F[P]_0 - F[P]_R + \frac{3}{R} \varepsilon_P V_T k_{SP} ([H_2O_2]_S - [P]_R)$$

$$\frac{d[P]_R}{dt} = \frac{F[P]_0}{V_L} - \frac{F[P]_R}{V_L} + \frac{3}{R} \varepsilon_P \frac{V_T}{V_L} k_{SP} ([P]_S - [P]_R)$$

$$\frac{d[P]_R}{dt} = \frac{[P]_0}{t_r} - \frac{[P]_R}{t_r} + \frac{3}{R} \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_L} k_{SP} ([P]_S - [P]_R) \quad (\text{IV.2.4.1})$$

$t$  – tempo (s)

$V_L$  – volume líquido do reator ( $\text{m}^3$ )

$V_T$  – volume total do reator ( $\text{m}^3$ )

$[P]_R$  – concentração de P no reator (moles/L)

$F$  – taxa de alimentação de solução de P ( $\text{m}^3/\text{h}$ )

$[P]_0$  – concentração de P no fluxo de entrada (moles/L)

$[P]_S$  – concentração de P na superfície da partícula (moles/L)

R – raio da partícula (m)

$\varepsilon_P$  – fração de sólidos no reator ( $m^3$  volume partículas/ $m^3$  volume total do reator)

$\varepsilon_L$  – fração de líquido no reator ( $m^3$  volume líquido/ $m^3$  volume total do reator)

$t_r$  – tempo de residência (s)

$$t_r = V_L/F$$

$$\varepsilon_L = V_L/V_T$$

condição inicial:

$$t = 0 \Rightarrow [P]_R = 0 \quad (IV.2.4.2)$$

### IV.3 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

O modelo é representado por 4 equações diferenciais parciais, essas equações devem ser transformadas em equações diferenciais ordinárias através da discretização do espaço pelo método das linhas SCHIESSER, (1991)); essa discretização é feita pelo método de colocação ortogonal com elementos finitos, conforme RICE & DO (1995a).

IV.3.1 Equação de conservação de massa da glicose em partículas esféricas e as condições inicial e de contorno.

$$\frac{\partial [G]}{\partial t} = D_{eff} \left[ \frac{\partial^2 [G]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [G]}{\partial r} \right] - V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_O[G]} \quad (IV.3.1.1)$$

condições inicial e de contorno

$$t = 0 \Rightarrow [G] = 0$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{d[G]}{dr} = 0 \quad (\text{IV.3.1.2}), (\text{IV.3.1.3}), (\text{IV.3.1.4}),$$

$$r = R \Rightarrow D_{\text{efG}} \frac{d[G]}{dr} = k_{\text{SG}} ([G]_R - [G]_S)$$

Antes de utilizar o método de colocação ortogonal devemos fazer várias transformações intermediárias:

[1] - mudar a variável  $r$  para a variável  $y$  tal que,

$$r=0 \rightarrow y=0$$

$$r=R \rightarrow y=1$$

então  $y=r/R$  e  $r = y.R$ , onde  $R=\text{constante}$ .

O método de colocação ortogonal exige que a variável a ser discretizada varie entre 0 e 1; a seguir vamos transformar as derivadas em  $r$  para derivadas em  $y$ :

$$\frac{\partial [G]}{\partial r} = \frac{\partial [G]}{\partial (y.R)} = \frac{\partial [G]}{\partial y} \frac{1}{R} \quad (\text{IV.3.1.5})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 [G]}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial [G]}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial (y.R)} \left( \frac{\partial [G]}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial (y.R)} \left( \frac{\partial [G]}{\partial y} \frac{1}{R} \right) = \\ &= \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial [G]}{\partial y} \frac{1}{R} \right) = \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 [G]}{\partial y^2} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.1.6})$$

Substituindo (IV.3.1.5) e (IV.3.1.6) em (IV.3.1.1) e fazendo  $r=y.R$  temos:

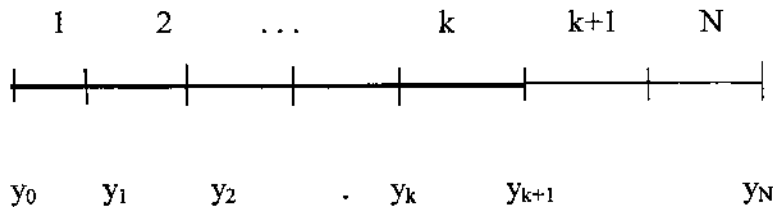
$$\frac{\partial [G]}{\partial t} = D_{effG} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 [G]}{\partial y^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [G]}{\partial y} \frac{1}{R} \right] - V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_O[G]}$$

(IV.3.1.7)

desenvolvendo,

$$\frac{\partial [G]}{\partial t} = \frac{D_{effG}}{R^2} \frac{\partial^2 [G]}{\partial y^2} + \frac{2}{y} \frac{D_{effG}}{R^2} \frac{\partial [G]}{\partial y} - V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_O[G]} \quad (IV.3.1.8)$$

[2] - dividir o intervalo  $0 \leq y \leq 1$  em vários N intervalos menores (elementos finitos), tal que :



$$y_0=0 \quad ; \quad y_N=1$$

é evidente que,

$$\sum_{k=1}^{k=N} (y_k - y_{k-1}) = 1$$

deve ser notado que o tamanho desses intervalos são arbitrários.

Para evitar ambigüidade, visto que  $y$  é uma variável vamos designar os pontos escolhidos dos intervalos por  $w_k$ , assim:

$$w_0=y_0=0 ; w_N=y_N=1$$

$$w_k=y_k$$

[3]- onde nova variável  $\xi_k$  será definida para cada intervalo; os elementos são limitados por  $y=w_k$  e  $y=w_{k-1}$ .

$$\sum_0^N w_k - w_{k-1} = 1 \quad \dots\dots$$

$$\xi_k = \frac{y - w_{k-1}}{w_k - w_{k-1}} \quad 0 \leq \xi_k \leq 1$$

$$y=w_{k-1} \rightarrow \xi_k=0$$

$$y=w_k \rightarrow \xi_k=1$$

transformação da variável  $y$  em  $\xi$ , para as derivadas:

$$\frac{\partial [G]}{\partial y} = \frac{\partial [G]}{\partial \xi_k} \frac{\partial \xi_k}{\partial y} = \frac{\partial [G]}{\partial \xi_k} \frac{1}{w_k - w_{k-1}} \quad (IV.3.1.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 [G]}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial [G]}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \frac{\partial [G]}{\partial y} \right) \frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \frac{\partial [G]}{\partial \xi_k} \frac{1}{w_k - w_{k-1}} \right) \frac{1}{w_k - w_{k-1}} = \\ &= \frac{\partial^2 [G]}{\partial \xi_k^2} \frac{1}{(w_k - w_{k-1})^2} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.1.10})$$

$$y = \xi_k (w_k - w_{k-1}) + w_{k-1} \quad (\text{IV.3.1.11})$$

substituindo (IV.3.1.9), (IV.3.1.10) e (IV.3.1.11) em (IV.3.1.8), teremos para qualquer ponto do elemento k:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [G]_{\xi_k}}{\partial t} &= \frac{D_{effG}}{R^2 (w_k - w_{k-1})^2} \frac{\partial^2 [G]_{\xi_k}}{\partial \xi_k^2} + \frac{2}{(\xi_k (w_k - w_{k-1}) + w_{k-1})} \frac{D_{effG}}{R^2 (w_k - w_{k-1})} \frac{\partial [G]_{\xi_k}}{\partial \xi_k} - \\ &\quad \frac{V_{MAXGLO} [O_2]_{\xi_k} [G]_{\xi_k}}{[O_2]_{\xi_k} [G]_{\xi_k} + K_G [O_2]_{\xi_k} + K_O [G]_{\xi_k}} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.1.12})$$

$\xi_k$  representa raízes de um polinômio de Jacobi. Essas raízes se dispõem no interior dos elementos conforme o tipo de polinômio e o número de raízes é igual ao grau do polinômio. Elas podem ser calculadas por uma subrotina apropriada, ver Apêndice A. Os valores de  $\xi$  estão entre 0 e 1, são valores internos dos elementos e são os pontos onde devem ser calculadas as concentrações das substâncias no interior das partículas. Portanto :

$$\xi_k = \xi(k, i)$$

k – número do elemento

i – número da raiz do polinômio de Jacobi

sendo que  $\xi(k,1)=0$  e  $\xi(k,M+2)=1$

onde M seria o número de raízes do polinômio de Jacobi,

$\xi(k,2)$ = primeira raiz

$\xi(k,3)$ =segunda raiz

$\xi(k,4)$ =terceira raiz

.

.

$\xi(k,M)$ =penúltima raiz

$\xi(k,M+1)$ =última raiz

As equações diferenciais estão relacionadas com as raízes do polinômio de Jacobi. As concentrações relacionadas com as extremidades serão consideradas mais tarde.

O método de colocação ortogonal permite a transformação das derivadas de primeira e de segunda ordem em equações algébricas que são função das concentrações da substância no mesmo elemento.

$$\frac{\partial [G]_i}{\partial \xi_k} = \sum_{j=1}^{M+2} A(k,i,j)[G]_j \quad (\text{IV.3.1.13})$$

$$\frac{\partial^2 [G]_i}{\partial \xi_k^2} = \sum_{j=1}^{M+2} B(k,i,j)[G]_j \quad (\text{IV.3.1.14})$$

onde,

$[G]_i$  - concentração no ponto i do elemento k, i um dos M pontos interiores do elemento k

$\xi$  - variável espacial no elemento k

$A(k,i,j)$  - coeficiente do método de colocação ortogonal para derivada primeira

$B(k,i,j)$  - coeficiente do método de colocação ortogonal para derivada segunda

$[G]_j$  - concentração no ponto  $j$  do elemento  $k$ ;  $j$  um dos  $M+2$  pontos do elemento  $k$

Os coeficientes  $A(k,i,j)$  e  $B(k,i,j)$  são calculadas por equações que estão no apêndice A.

A equação discretizada seria então,

$k=1,...,N$  ;  $i=2,...,M+1$  ;  $iz=i+(k-1).(M+1)$  ;  $jz=j+(k-1).(M+1)$

$\xi(k,i)$  - raiz do polinômio de Jacobi

$$\begin{aligned} \frac{d[G]_{iz}}{dt} = & \frac{D_{efG}}{R^2 (w_k - w_{k-1})^2} \sum_{j=1}^{M+2} B(k,i,j)[G]_{jz} + \frac{2}{(\xi(k,i)(w_k - w_{k-1}) + w_{k-1})} \\ & \frac{D_{efG}}{R^2} \sum_{j=1}^{M+2} A(k,i,j)[G]_{jz} \frac{1}{(w_k - w_{k-1})} - \frac{V_{MAXGLO} [O_2]_{iz} G_{iz}}{[O_2]_{iz} [G]_{iz} + K_G [O_2]_{iz} + K_O [G]_{iz}} \end{aligned} \quad (IV.3.1.15)$$

para  $N$  elementos com  $M$  pontos internos teremos  $N.M$  equações diferenciais correspondentes

**condição de contorno, no centro da partícula**

$$r = 0 \Rightarrow \frac{d[G]}{dr} = 0$$

mudando de variável  $y=r/R$ , e

$$\xi_1 = \frac{y - w_0}{w_1 - w_0}$$



teremos,

$$\xi_1 = 0 \Rightarrow \frac{1}{R} \frac{1}{w_1 - w_0} \frac{d[G]}{d\xi_1} = 0 \Rightarrow \frac{d[G]}{d\xi_1} = 0$$

então, usando colocação ortogonal, temos

k=1; i=1

$$\sum_{j=1}^{M+2} A(k, i, j) [G]_j = 0 \quad (\text{IV.3.1.16})$$

dá como resultado uma só equação algébrica.

**condição de continuidade de massa entre 2 elementos**

$$r = \text{interface entre 2 elementos} \Rightarrow D_{efG} \frac{d[G]}{dr^-} = D_{efG} \frac{d[G]}{dr^+}$$

transformando,

$$\xi(k, M+2) = \xi(k+1, 1) \Rightarrow D_{efG} \frac{1}{R(w_k - w_{k-1})} \frac{d[G]}{d\xi_k} = D_{efG} \frac{1}{R(w_{k+1} - w_k)} \frac{d[G]}{d\xi_{k+1}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(w_k - w_{k-1})} \frac{d[G]}{d\xi_k} - \frac{1}{(w_{k+1} - w_k)} \frac{d[G]}{d\xi_{k+1}} = 0$$

então usando colocação ortogonal, temos

$$k=1, \dots, N-1 ; j_z = j + (k-1) \cdot (M+1) ; j_w = j + k \cdot (M+1)$$

$$\frac{1}{w_k - w_{k-1}} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, M+2, j) G_{j_z} - \frac{1}{w_{k+1} - w_k} \sum_{j=1}^{M+2} A(k+1, 1, j) G_{j_w} = 0 \quad (\text{IV.3.1.17})$$

$$[G]_{M+2 + (k-1)(M+1)} = [G]_{1 + k(M+1)}$$

para N elementos teremos N-1 equações correspondentes

**condição de contorno na superfície da partícula**

para a equação transformada:

$$\xi_N = 1 \Rightarrow D_{eff} \frac{d[G]}{d\xi_N} = k_{SG} R(w_N - w_{N-1})([G]_R - [G]_S)$$

usando colocação ortogonal, temos;

$$k=N; i=M+2$$

$$D_{eff} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, i, j) G_{j+(N-1)(M+1)} - k_{SG} R(w_N - w_{N-1})([G]_R - [G]_S) = 0 \quad (IV.3.1.18)$$

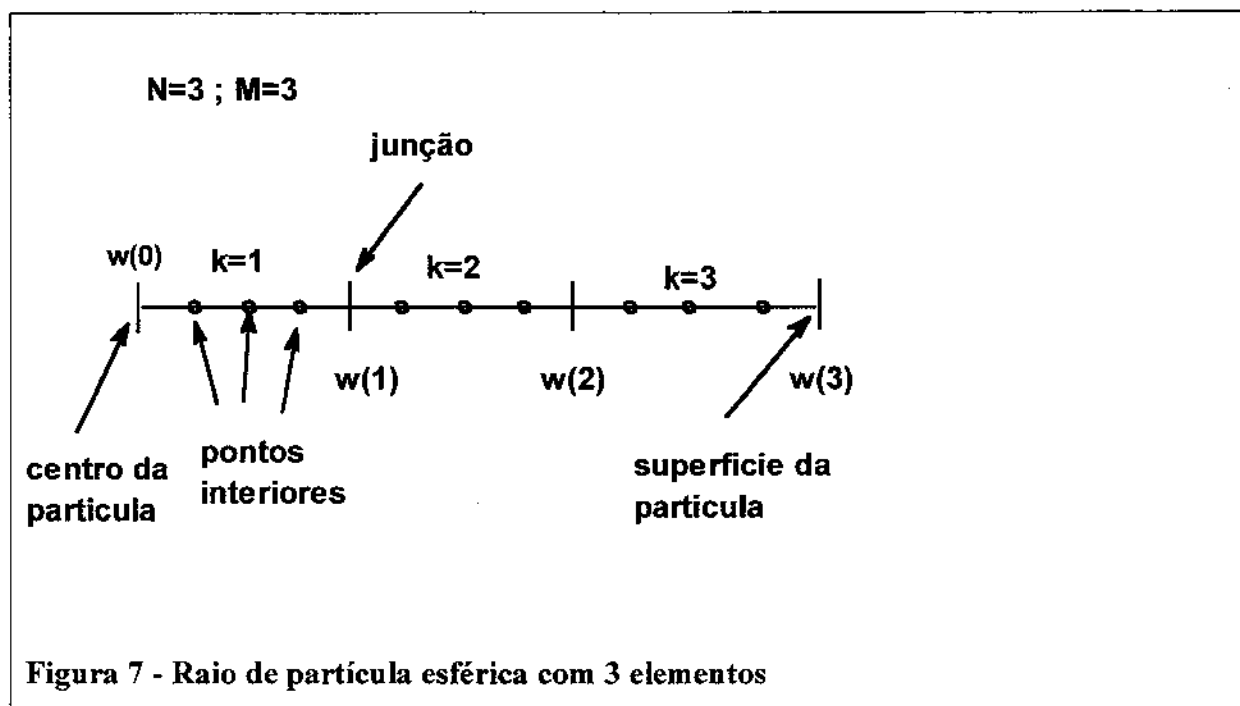
$[G]_R$  - concentração de glicose no reator

$[G]_S$  - concentração de glicose na superfície da partícula

$$[G]_S = [G]_{M+2 + (N-1)(M+1)}$$

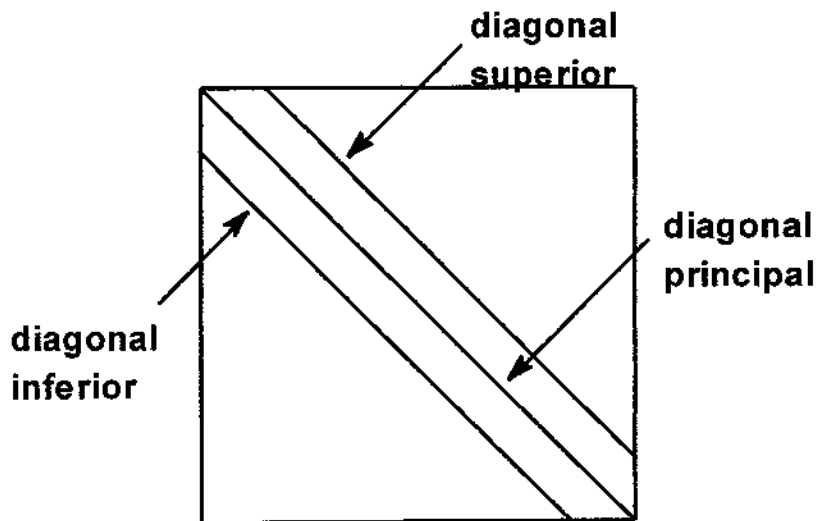
dá origem a somente uma equação algébrica

A equações IV.3.1.15 são diferenciais ordinárias que devem ser resolvidas com uma subrotina de integração apropriada; as equações IV.3.1.16, IV.3.1.17 e IV.3.1.18 formam um sistema de equações lineares tridiagonal que devem ser resolvidas antes das equações IV.3.1.15, para se obter as concentrações da glicose nos pontos de junção dos elementos finitos e os dois pontos no centro e na superfície da partícula; isso deve ser feito com a utilização das concentrações dos pontos internos dos elementos finitos. Com todos os valores de concentrações conhecidos pode-se calcular as somatórias que correspondem às derivadas espaciais e portanto as derivadas temporais das equações IV.3.1.15.



A figura 7 representa o raio de uma partícula esférica, dividida em 3 elementos finitos sendo que cada elemento possui 3 pontos interiores. Os pontos interiores correspondem às equações diferenciais e os pontos das junções, centro da partícula e superfície da partícula correspondem às equações algébricas lineares.

As equações algébricas lineares devem ser manipuladas para se transformarem em um sistema linear algébrico tridiagonal.



**Figura 8 - Sistema tridiagonal de equações lineares**

diagi - coeficientes da diagonal inferior

diagp - coeficientes da diagonal principal

diags - coeficientes da diagonal superior

b - coeficientes do lado direito das equações

**coeficientes da equação de reta para o centro da partícula**

$$\sum_{j=1}^{M+2} A(1,1,j)[G]_j = 0$$

$$A(1,1,1)[G]_1 + A(1,1,2)[G]_2 + A(1,1,3)[G]_3 + \dots + A(1,1,M+2)[G]_{M+2} = 0$$

então,

$$\text{diagi}(1)=0$$

$$\text{diagp}(1)=A(1,1,1)$$

$$\text{diags}(1)=A(1,1,M+2)$$

$$b(1)=-(A(1,1,2)[G]_2 + A(1,1,3)[G]_3 + \dots + A(1,1,M+1)[G]_{M+1})$$

**coeficientes das equações das retas para as junções dos elementos**

$$k=1,...,N-1; jz=j+(k-1)(M+1); jw=j+k(M+1)$$

$$\frac{1}{w_k - w_{k-1}} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, M+2, j)[G]_{jz} - \frac{1}{w_{k+1} - w_k} \sum_{j=1}^{M+2} A(k+1, 1, j)[G]_{jw} = 0$$

$$\sum_{j=1}^{M+2} A(k, M+2, j)[G]_{jz} = \frac{w_k - w_{k-1}}{w_{k+1} - w_k} \sum_{j=1}^{M+2} A(k+1, 1, j)[G]_{jw}$$

$$\text{fazendo } wk = \frac{w_k - w_{k-1}}{w_{k+1} - w_k}$$

$$A(k, M+2, 1)[G]_{1+(k-1)(M+1)} + A(k, M+2, 2)[G]_{2+(k-1)(M+1)} + \dots + A(k, M+2, M+2)[G]_{M+2+(k-1)(M+1)} =$$

$$wk \left( A(k+1, 1, 1)[G]_{1+k(M+1)} + A(k+1, 1, 2)[G]_{2+k(M+1)} + \dots + A(k+1, 1, M+2)[G]_{M+2+k(M+1)} \right)$$

$$[G]_{M+2+(k-1)(M+1)} = [G]_{1+k(M+1)}$$

$$A(k, M+2, 1)[G]_{1+(k-1)(M+1)} + (A(k, M+2, M+2) - wk \cdot A(k+1, 1, 1))[G]_{M+2+(k-1)(M+1)} - wk \cdot$$

$$A(k+1, 1, M+2)[G]_{M+2+k(M+1)} = - \sum_{j=2}^{M+1} A(k, M+2, j)[G]_{jz} + wk \sum_{j=2}^{M+1} A(k+1, 1, j)[G]_{jw}$$

assim,

$$diagi(k+1) = A(k, M+2, 1)$$

$$diagp(k+1) = A(k, M+2, M+2) - wk \cdot A(k+1, 1, 1)$$

$$diags(k+1) = -wk \cdot A(k+1, 1, M+2)$$

$$b(k+1) = - \sum_{j=2}^{M+1} A(k, M+2, j)[G]_{jz} + wk \sum_{j=2}^{M+1} A(k+1, 1, j)[G]_{jw}$$

**coeficientes da equação da reta para a superfície da partícula**

$$\sum_{j=1}^{M+2} A(N, M+2, j)[G]_{j+(N-1)(M+1)} = \frac{k_{SG} R}{D_{eff}} (w_N - w_{N-1}) ([G]_R - [G]_S)$$

$$[G]_S = [G]_{M+2+(N-1)(M+1)}$$

$$w_N = 1$$

$$\begin{aligned}
& A(N, M+2, 1)[G]_{1+(N-1)(M+1)} + A(N, M+2, 2)[G]_{2+(N-1)(M+1)} + \dots + A(N, M+2, M+2) \cdot \\
& [G]_{M+2+(N-1)(M+1)} = \frac{k_{SG}R}{D_{efG}} (w_N - w_{N-1}) ([G]_R - [G]_S) \\
& A(N, M+2, 1)[G]_{1+(N-1)(M+1)} + \left( A(N, M+2, M+2) + \frac{k_{SG}R}{D_{efG}} (w_N - w_{N-1}) \right) [G]_{M+2+(N-1)(M+1)} = \\
& - (A(N, M+2, 1)[G]_{1+(N-1)(M+1)} + A(N, M+2, 2)[G]_{2+(N-1)(M+1)} + \dots + A(N, M+2, M+1) \cdot \\
& [G]_{M+1+(N-1)(M+1)}) + \frac{k_{SG}R}{D_{efG}} (1 - w_{N-1}) [G]_R \\
& \text{diagi}(N+1) = A(N, M+2, 1) \\
& \text{diagp}(N+1) = A(N, M+2, M+2) + \frac{k_{SG}R}{D_{efG}} (1 - w_{N-1}) \\
& \text{diags}(N+1) = 0 \\
& b(N+1) = - (A(N, M+2, 1)[G]_{1+(N-1)(M+1)} + A(N, M+2, 2)[G]_{2+(N-1)(M+1)} + \dots + A(N, M+2, M+1) \cdot \\
& [G]_{M+1+(N-1)(M+1)}) + \frac{k_{SG}R}{D_{efG}} (1 - w_{N-1}) [G]_R
\end{aligned}$$

Os valores  $\text{diagi}(i)$ ,  $\text{diagp}(i)$ ,  $\text{diags}(i)$  e  $b(i)$ ,  $i=1, \dots, N+1$ ; podem ser utilizados em uma subrotina para resolver um sistema tridiagonal de equações lineares (subrotina DLSLTR, da biblioteca de subrotinas do IMSL)

#### IV.3.2 Equação de conservação de massa para O<sub>2</sub> dissolvido em um partícula esférica e condições inicial e valores de contorno

$$\begin{aligned}
\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{efO_2} \left[ \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [O_2]}{\partial r} \right] - V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_O[G]} \\
+ \frac{1}{2} V_{MAXCAT} \frac{[H_2O_2]}{K_{H_2O_2} + [H_2O_2]}
\end{aligned}$$

$$t = 0 \Rightarrow [O_2] = [O_2]_{SAT}$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{d[O_2]}{dr} = 0$$

$$r = R \Rightarrow D_{efO_2} \frac{d[O_2]}{dr} = k_{SO_2} ([O_2]_R - [O_2]_S)$$

Usando transformações análogas às feitas para a equação de conservação de massa da glicose, pode-se obter:

**condição de contorno, no centro da partícula**

$$k=1; i=1$$

$$\sum_{j=1}^{M+2} A(k, i, j) [O_2]_j = 0 \quad (IV.3.2.1)$$

**equação de conservação de O<sub>2</sub> dissolvido na partícula**

$$k=1, \dots, N; i=2, \dots, M+1; iz=i+(k-1).(M+1); jz=j+(k-1).(M+1)$$

$\xi(k, i)$  - raiz do polinômio de Jacobi

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]_{iz}}{dt} = & \frac{D_{efO_2}}{R^2 (w_k - w_{k-1})^2} \sum_{j=1}^{M+2} B(k, i, j) [O_2]_{jz} + \frac{2}{(\xi(k, i)(w_k - w_{k-1}) + w_{k-1})} \\ & \frac{D_{efO_2}}{R^2} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, i, j) [O_2]_{jz} \frac{1}{(w_k - w_{k-1})} - \frac{V_{MAXGLO} [O_2]_{iz} [G]_{iz}}{[O_2]_{iz} [G]_{iz} + K_G [O_2]_{iz} + K_O [G]_{iz}} + \\ & \frac{1}{2} \frac{V_{MAXCAT} [H_2O_2]_{iz}}{K_{H_2O_2} + [H_2O_2]_{iz}} \end{aligned} \quad (IV.3.2.2)$$



**condição de continuidade de massa entre 2 elementos**

$$k=1,\dots,N-1 ; jz=j+(k-1).(M+1) ; jw=j+k.(M+1)$$

$$\frac{1}{w_k - w_{k-1}} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, M+2, j)[O_2]_{jz} - \frac{1}{w_{k+1} - w_k} \sum_{j=1}^{M+2} A(k+1, 1, j)[O_2]_{jw} = 0 \quad (\text{IV.3.2.3})$$

$$[O_2]_{M+2+(k-1)(M+1)} = [O_2]_{1+k(M+1)}$$

**condição de contorno na superfície da partícula**

$$k=N; i=M+2$$

$$\frac{D_{efO_2}}{R(w_N - w_{N-1})} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, i, j)[O_2]_{j+(N-1)(M+1)} - k_{SG}([O_2]_R - [O_2]_S) = 0 \quad (\text{IV.3.2.4})$$

condição inicial:

$$t=0 \Rightarrow [O_2] = [O_2]_{SAT}$$

As equações diferenciais ordinárias IV.3.2.2 devem ser resolvidas por uma subrotina de integração apropriada; as equações IV.3.2.1, IV.3.2.3 E IV.3.2.4 formam um sistema tridiagonal de equações lineares que devem ser resolvidas antes das equações IV.3.2.2.

### IV.3.3 Equações de conservação de massa para $H_2O_2$ na partícula esférica

$$\frac{\partial[H_2O_2]}{\partial t} = D_{efH_2O_2} \left[ \frac{\partial^2[H_2O_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial[H_2O_2]}{\partial r} \right] + V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_o[G]} - V_{MAXCAT} \frac{[H_2O_2]}{K_{H_2O_2} + [H_2O_2]}$$

condição inicial e condições de contorno

$$t = 0 \Rightarrow [H_2O_2] = 0$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{d[H_2O_2]}{dr} = 0$$

$$r = R \Rightarrow D_{efH_2O_2} \frac{d[H_2O_2]}{dr} = k_{SH_2O_2} ([H_2O_2]_R - [H_2O_2]_s)$$

Fazendo as transformações análogas às feitas para a equação da glicose, temos:

**condição de contorno, no centro da partícula**

$$k=1; i=1$$

$$\sum_{j=1}^{M+2} A(k, i, j) [H_2O_2]_j = 0 \quad (IV.3.3.1)$$

**equação de conservação de  $H_2O_2$  na partícula**

$$k=1, \dots, N; i=2, \dots, M+1; iz=i+(k-1).(M+1); jz=j+(k-1).(M+1)$$

$\xi(k,i)$ - raiz do polinômio de Jacobi

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O_2]_E}{dt} = & \frac{D_{effH_2O_2}}{R^2(w_k - w_{k-1})^2} \sum_{j=1}^{M+2} B(k,i,j)[H_2O_2]_{jE} + \frac{2}{(\xi(k,i)(w_k - w_{k-1}) + w_{k-1})} \\ & \frac{D_{effH_2O_2}}{R^2} \sum_{j=1}^{M+2} A(k,i,j)[H_2O_2]_{jE} \frac{1}{(w_k - w_{k-1})} + \frac{V_{MAXGLO}[O_2]_E[G]_E}{[O_2]_E[G]_E + K_G[O_2]_E + K_O[G]_E} - \\ & \frac{V_{MAXCAT}[H_2O_2]_E}{K_{H_2O_2} + [H_2O_2]_E} \end{aligned} \quad (IV.3.3.2)$$

**condição de continuidade de massa entre 2 elementos**

$$k=1,...,N-1 ; j_z=j+(k-1).(M+1) ; j_w=j+k.(M+1)$$

$$\frac{1}{w_k - w_{k-1}} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, M+2, j)[H_2O_2]_{j_z} - \frac{1}{w_{k+1} - w_k} \sum_{j=1}^{M+2} A(k+1, 1, j)[H_2O_2]_{j_w} = 0 \quad (IV.3.3.3)$$

$$[H_2O_2]_{M+2+(k-1)(M+1)} = [H_2O_2]_{1+k(M+1)}$$

**condição de contorno na superfície da partícula**

$$k=N; i=M+2$$

$$\frac{D_{effH_2O_2}}{R(w_N - w_{N-1})} \sum_{j=1}^{M+2} A(N, M+2, j)[H_2O_2]_{j+(N-1)(M+1)} - k_{SH_2O_2}([H_2O_2]_R - [H_2O_2]_S) = 0 \quad (IV.3.3.4)$$

As equações diferenciais ordinárias IV.3.3.2 devem ser resolvidas por uma subrotina de integração apropriada; as equações IV.3.3.1, IV.3.3.3 e IV.3.3.4 formam um sistema tridiagonal de equações lineares que deve ser resolvido por uma subrotina específica para esse tipo de sistema.

#### IV.3.4 Equações de conservação de massa para ácido glucônico (P) na partícula esférica

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = D_{eff} \left[ \frac{\partial^2 [P]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [P]}{\partial r} \right] + V_{MAXGLO} \frac{[O_2][G]}{[O_2][G] + K_G[O_2] + K_O[G]}$$

condição inicial e condições de contorno

$$t = 0 \Rightarrow [P] = 0$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{d[P]}{dr} = 0$$

$$r = R \Rightarrow D_{eff} \frac{d[P]}{dr} = k_{sp} ([P]_R - [P]_S)$$

Fazendo as transformações análogas às feitas para a equação da glicose, temos:

**condição de contorno, no centro da partícula**

$$k=1; i=1$$

$$\sum_{j=1}^{M+2} A(k,i,j)[P]_j = 0 \quad (IV.3.4.1)$$

### equação de conservação de ácido glucônico na partícula

$$k=1,...,N ; i=2,...,M+1 ; iz=i+(k-1).(M+1) ; jz=j+(k-1).(M+1)$$

$\xi(k,i)$ - raiz do polinômio de Jacobi

$$\begin{aligned} \frac{d[P]_{iz}}{dt} = & \frac{D_{eff}}{R^2(w_k - w_{k-1})^2} \sum_{j=1}^{M+2} B(k,i,j)[P]_{jz} + \frac{2}{(\xi(k,i)(w_k - w_{k-1}) + w_{k-1})} \\ & \frac{D_{eff}}{R^2} \sum_{j=1}^{M+2} A(k,i,j)[P]_{jz} \frac{1}{(w_k - w_{k-1})} + \frac{V_{MAXGLO}[O_2]_{iz}[G]_{iz}}{[O_2]_{iz}[G]_{iz} + K_G[O_2]_{iz} + K_O[G]_{iz}} \end{aligned} \quad (IV.3.4.2)$$

### condição de continuidade de massa entre 2 elementos

$$k=1,...,N-1 ; jz=j+(k-1).(M+1) ; jw=j+k.(M+1)$$

$$\frac{1}{w_k - w_{k-1}} \sum_{j=1}^{M+2} A(k, M+2, j)[P]_{jz} - \frac{1}{w_{k+1} - w_k} \sum_{j=1}^{M+2} A(k+1, 1, j)[P]_{jw} = 0 \quad (IV.3.4.3)$$

$$[P]_{M+2 + (k-1)(M+1)} = [P]_{1 + k(M+1)}$$

### condição de contorno na superfície da partícula

$$k=N; i=M+2$$

$$\frac{D_{eff}}{R(w_N - w_{N-1})} \sum_{j=1}^{M+2} A(N, M+2, j)[P]_{j+(N-1)(M+1)} - k_{SP}([P]_R - [P]_S) = 0 \quad (IV.3.4.4)$$

As equações diferenciais ordinárias IV.3.4.2 devem ser resolvidas por uma subrotina de integração apropriada; as equações IV.3.4.1, IV.3.4.3 e IV.3.4.4 formam um sistema tridiagonal de equações lineares que deve ser resolvido por uma subrotina específica para esse tipo de sistema.

## V. METODOLOGIA

### V.1 FUNÇÕES UTILIZADAS NAS EQUAÇÕES

1) Constantes cinéticas das reações de glicose , O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$k_1 = 0,129 \times 10^{+13} \times \exp(-0,345 \times 10^{+05} / (R \times T)) \quad (\text{L}/(\text{moles} \cdot \text{min}))$$

$$k_2 = 0,438 \times 10^{+14} \times \exp(-0,484 \times 10^{+05} / (R \times T)) \quad (\text{min}^{-1})$$

$$k_3 = 0,157 \times 10^{+11} \times \exp(-0,115 \times 10^{+05} / (R \times T)) \quad (\text{L}/(\text{moles} \cdot \text{min}))$$

$$k_4 = 0,129 \times 10^{+12} \times \exp(-0,358 \times 10^{+05} / (R \times T)) \quad (\text{min}^{-1})$$

$$k_G = 1/k_1 \cdot (1/k_2 + 1/k_4)^{-1} \quad (\text{moles/L})$$

$$k_O = 1/k_3 \cdot (1/k_2 + 1/k_4)^{-1} \quad (\text{moles/L})$$

$$R = 8,313 \text{ Joules}/(\text{moles} \cdot ^\circ\text{K})$$

T – temperatura em °K

As constantes cinéticas  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  foram obtidas através de regressões lineares de dados de DUKE et alii (1969),

2) Constantes de destruição térmica e pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da glicose-oxidase e catalase

$$k_7 = 0,258 \times 10^{+10} \times \exp(-0,646 \times 10^{+05} / (R \times T)) \quad (\text{L}/(\text{moles} \cdot \text{s})) \quad \text{glicose-oxidase}$$

$$k_8 = 0,370 \times 10^{+02} \times \exp(-0,184 \times 10^{+05} / (R \times T)) \quad (\text{L}/(\text{moles} \cdot \text{s})) \quad \text{catalase}$$

Essas constantes foram obtidas através de regressões lineares a partir de dados de BUCHHOLZ & GODELMANN (1978).

3) Equação para O<sub>2</sub> saturado dissolvido em função da temperatura, pressão e concentração da glicose

$$O_{2SAT} = 0,923 \times 10^{-04} \times P \times (0,518 \times 10^{-07} \times T^3 - 0,329 \times 10^{-04} \times T^2 + 0,530 \times 10^{-02} \times T) \times 10^{-0,120 \times [G]}$$

O<sub>2SAT</sub> – concentração de O<sub>2</sub> saturado dissolvido (moles/L)

P – pressão do ar (kPa)

T – temperatura (K)

[G] – concentração da glicose (moles/L)

Equação obtida através de regressão polinomial de dados de SCHUMPE et alii (1982)

4) Equação para  $k_L a$

$$k_L a = 0,06 \cdot (N^{2,2} \cdot d_i^{1,51} \cdot \rho \cdot \mu^{-0,4} \cdot D_{efO_2}^{1/2} \cdot V_s^{0,28} \cdot \sigma^{-0,6}) / 9,80$$

$k_L a$  – coeficiente de transferência de massa volumétrico do  $O_2$  dissolvido ( $s^{-1}$ )

N – rotação do agitador (rotação por segundo)

$d_i$  – diâmetro do agitador (m)

$\rho$  - densidade do líquido ( $kg/m^3$ )

$\mu$  - viscosidade do líquido ( $N/m^2 \cdot s$ )

$D_{efO_2}$  – difusividade efetiva do  $O_2$  dissolvido ( $m^2/s$ )

$V_s$  – velocidade superficial do ar no reator (m/s)

$\sigma$  - tensão superficial do líquido (N/m)

Equação obtida de MOO-YOUNG, BLANCH (1981)

5) Equação para coeficiente de transferência de massa entre partículas e líquido, para glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$

$$k_s = 2 \cdot D_{ef} / d_p + 0,73 \cdot D_{ef}^{2/3} \cdot ((N \cdot d_i) / d_p)^{1/2} \cdot (\rho / \mu)^{1/6}$$

$k_s$  – coeficiente de transferência de massa para glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  (m/s)

$d_p$  – diâmetro da partícula (m)

$D_{ef}$  – difusividade efetiva da glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  ( $m^2/s$ )

Equação obtida de MOO-YOUNG & BLANCH (1981)



6) Equação para difusividade efetiva em função da fração molar de glicose e temperatura

$$D_{ef} = D_0 \cdot (1 - x_G) \cdot \mu([G], T_0) \cdot T / (T_0 \cdot \mu([G], T) \cdot \lambda)$$

$D_{ef}$  – difusividade efetiva de glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  ( $m^2/s$ )

$D_0$  – difusividade em soluções infinitamente diluídas a  $298^\circ K$  ( $m^2/s$ )

$x_G$  – fração molar da glicose

$\mu([G], T)$  – viscosidade dependendo da concentração da glicose e temperatura ( $N/m^2.s$ )

$\lambda$  - fator de tortuosidade para glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$

$T_0$  – temperatura de referência (K) (298 K)

Equação obtida de REID et alli (1987)

7) Equação para viscosidade em função da concentração de glicose e temperatura

$$V_h = 0,118 \times 10^{-06} \times T^3 - 0,768 \times 10^{-04} \times T^2 + 0,127 \times 10^{-01} \times T$$

$$A_x = 0,178 \times 10^{-05} \times T^3 - 0,115 \times 10^{-02} \times T^2 + 0,190 \times T$$

$$Q = 0,774 \times 10^{-05} \times T^3 - 0,485 \times 10^{-02} \times T^2 - 0,755 \times T$$

$$\mu_{\text{água}} = 0,100 \times 10^{-03} \times 100^{0,132 \times 10^{+01} \times (20,0 - (T - 273,0)) - 0,105 \times 10^{+01} \times (T - 273,0 - 20,0)^2 / (T - 273,0 + 105,0)}$$

( $N/m^2.s$ )

$$\mu([G], T) = \mu_{\text{água}} \times 10^{1/(-0,230 \times 10^{+01}) / (Q \times A_x) + 0,230 \times 10^{+01} / (V_h \times A_x \times [G])} \quad (N/m^2.s)$$

Equações obtidas através de regressões polinomiais com dados sobre viscosidade de solução de glicose obtidos de MOULIK & KAHN (1977); e dados sobre a viscosidade da água obtidos de WEAST (1968a).

8) Equação da densidade em função da concentração de glicose e temperatura

$$\rho([G], T) = (0,998 \times 10^{+03} - 0,817 \times [G]^2 + 0,689 \times [G]) / (1,00 + (0,250 \times 10^{-02} + 0,926 \times 10^{-05} \times T) \times (T - 293,0)) \quad (\text{kg/m}^3)$$

Equação obtida através de regressão polinomial de dados de densidade em função da concentração da glicose de NORRIS (1967) e dados sobre a dilatação da água em função da temperatura de WEAST (1968b).

9) Equação da fração molar em função da concentração de glicose e temperatura

$$x_G([G], T) = ([G] \times 18,0) / (\rho([G], T) + [G] \times (18,0 - 180,0))$$

## V.2 ENZIMAS

### Glicose-oxidase

Considera-se que a glicose-oxidase utilizada é a produzida por *Aspergillus niger*. Uma unidade de glicose-oxidase é a quantidade de enzima capaz de oxidar 1  $\mu\text{mol}$  de  $\beta$ -D-glicose por minuto a 25°C, pH 7,0.

### Catalase

A catalase utilizada é proveniente do fígado bovino.

Uma unidade de catalase é a quantidade de enzima capaz de decompor 1  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por minuto a 25°C, pH 7,0.

### Concentrações e taxas de reação máximas de glicose-oxidase e catalase

Tomando como base que 60g/L é a quantidade máxima de proteína que pode ser dissolvida em solução aquosa, e verificando as atividades específicas das 2 enzimas em

catálogo de produtos bioquímicos ( SIGMA, 1999); escolhemos enzimas com atividades abaixo relacionadas e assim pode-se calcular as taxas de reação máximas da glicose-oxidase e catalase.

Enzimas	Atividade específica (unidades/g)	Unidades/L (60g de enzima/L)	$V_{MAX}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Glicose-oxidase	100.000 (a)	$6 \times 10^6$	0,1
catalase	$3 \times 10^6$ (b)	$180 \times 10^6$	3,0

- (a) produto n.º G 7141 (SIGMA, 1999 a)

- (b) produto n.º C 9322 (SIGMA, 1999 b)

$V_{MAXGLO}$  máximo= 0,1 moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ( para glicose-oxidase )

$V_{MAXCAT}$  máximo= 3,0 moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ( para catalase )

O volume acima referido é o suporte sólido que contém as enzimas.

Calcula as concentrações das substâncias na interface dos elementos, para isso é preciso calcular os coeficientes de um sistema de equações lineares tridiagonal para cada substância, é necessário conhecer as concentrações dos pontos vizinhos à interface dos elementos. A subrotina DLSLTR é chamada para resolver o sistema.

#### Subprograma 4

Calcula as raízes de um polinômio de Jacobi, dados os valores de alfa, beta e número de pontos internos do elemento, ver Apêndice A .

#### Subprograma 5

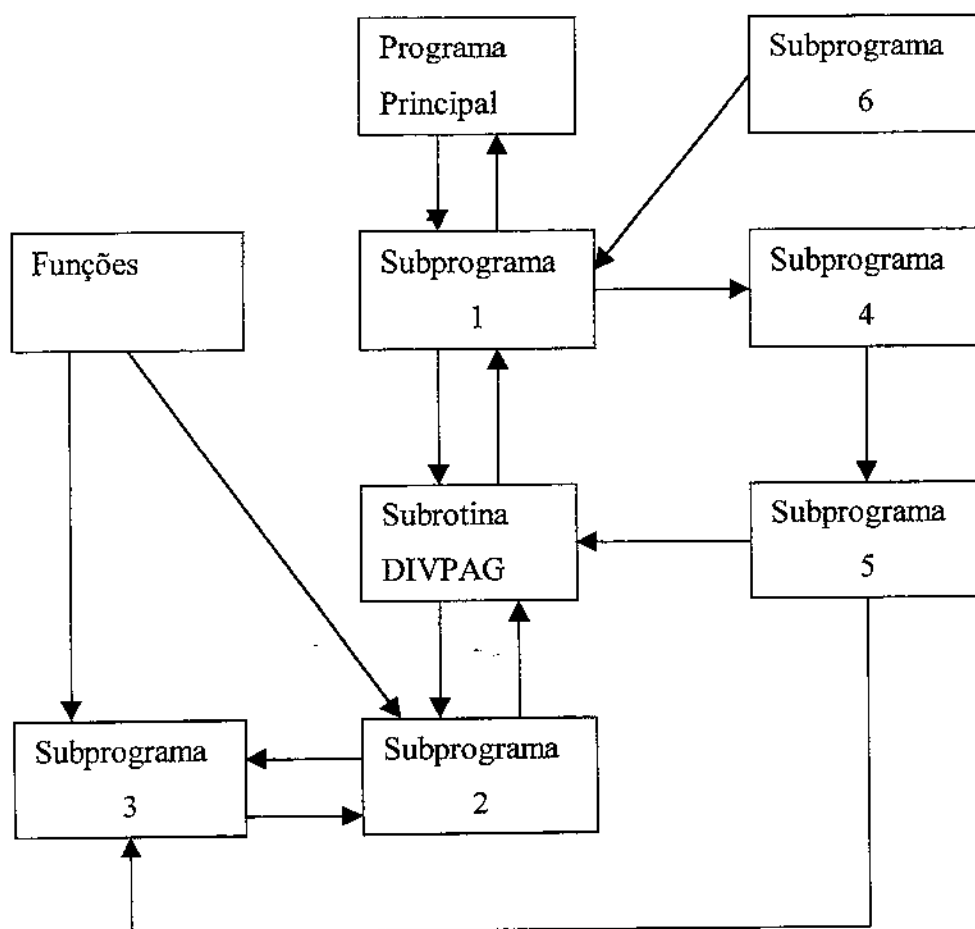
Com as raízes do polinômio de Jacobi e o número de pontos no elemento, esse programa calcula os coeficientes para as derivadas de primeira e segunda ordem das equações diferenciais parciais para cada elemento, ver Apêndice A .

#### Subprograma 6

Calcula as concentrações médias das substâncias e das enzimas por meio da quadratura de Lobato (RICE & DO, 1995b), que associa as concentrações localizadas nas raízes do polinômio de Jacobi com os coeficientes da quadratura; esse calculo é estendido a todos os elementos da partícula.

#### Funções

Todas as funções descritas em **Metodologia: Funções Utilizadas nas Equações** foram transformadas em subprogramas funções independentes que podem ser chamadas de qualquer programa ou subprogramas.



**Figura 9 - Diagrama de bloco de programa para simulação de produção de ácido glucônico**

A Figura 9 mostra os diversos subprogramas e suas respectivas relações em um programa para simulação do processo de produção de ácido glucônico.

## VI. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ADICIONAIS DO MODELO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Alguns parâmetros, necessários para completar o modelo, são desconhecidos ou difíceis de serem determinados assim eles devem ser calculados através de dados experimentais. Isso poder ser feito através da minimização de uma função objetivo que é a soma dos quadrados dos erros relativos entre os dados experimentais e os dados obtidos pela simulação do modelo. As concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do tempo serão os dados experimentais para temperaturas de 25°C e 35°C (BUCHHOLZ & GODELMANN, 1978). Os pontos estão em gráficos do trabalho e por isso foi feito uma imagem através de um scanner; e as coordenadas dos pontos experimentais foram obtidos pela utilização do programa MARKGRAF.

Os programas utilizados para o ajuste de curvas está descrito no item Programas do Modelo.

$$\text{função objetivo} = \sum ((y_{\text{exp}} - y_{\text{sim}}) / y_{\text{exp}})^2 \quad (\text{VI.1})$$

$y_{\text{exp}}$  - dado experimental

$y_{\text{sim}}$  - dado da simulação

Os parâmetros a serem determinados são;

atividade da glicose-oxidase imobilizada :  $V_{\text{MAXGLO}}$  (moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

atividade da catalase imobilizada :  $V_{\text{MAXCAT}}$  (moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

fator de tortuosidade do suporte para a glicose :  $\lambda_G$  (adimensional)

fator de tortuosidade do suporte para o O<sub>2</sub> dissolvido :  $\lambda_{\text{O}_2}$  (adimensional)

fator de tortuosidade do suporte para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}_2}$  (adimensional)

raio médio das partículas :  $R$  (m)

constante de Michaelis-Menten da catalase :  $K_{\text{H}_2\text{O}_2}$  (moles.L<sup>-1</sup>)

fração volumétrica das enzimas imobilizadas no reator :  $\epsilon_p$  (adimensional)

fração volumétrica das bolhas de ar no reator :  $\varepsilon_B$  (adimensional)

Os parâmetros que nos interessam são:

- fator de tortuosidade do suporte para a glicose
- fator de tortuosidade do suporte para o  $O_2$  dissolvido
- fator de tortuosidade do suporte para o  $H_2O_2$
- constante de Michaelis-Menten da catalase

Os fatores de tortuosidade são necessários para corrigir os coeficientes de difusão das diversas substâncias para o suporte das enzimas imobilizadas e a constante de Michaelis-Menten é necessária para a equação cinética da catalase.

Os outros parâmetros, apesar de serem desconhecidos, podem ser facilmente modificados no processo.

## ***VI.1 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS UTILIZANDO O MODELO COM DISTRIBUIÇÃO HOMOGÊNEA DAS ENZIMAS***

O modelo com distribuição homogênea das enzimas glicose-oxidase e catalase supõe que durante o processo de produção de ácido glucônico, cada enzima é representada por uma única concentração válida em toda a partícula, essa concentração muda com o tempo em função da concentração média de  $H_2O_2$  na partícula. Esse modelo diminui o número de equações diferenciais a serem resolvidas e assim diminui o tempo de processamento numérico. Entretanto esse modelo simplificado pode apresentar diferenças quando confrontado com dados experimentais.

### **VI.1.1 Ajuste de curvas para dados a 25°C (BUCHHOLZ & GODELMANN, 1978)**

Temperatura = 25°C

Vazão = 1ml/min

Volume do reator = 400 ml

Concentração da glicose =  $2 \times 10^{-2}$  M

Outros dados apesar de não serem fornecidos, tiveram que ser considerados para que cálculos necessários pudessem ser feitos:

Rotação do agitador = 10 rotações por segundo

Vazão do ar = 1 vvm (volume de ar/volume do reator/minuto)

Diâmetro do reator =  $8 \times 10^{-2}$  m

Diâmetro do agitador =  $3 \times 10^{-2}$  m

Tensão superficial =  $72 \times 10^{-3}$  N/m

Pressão do ar = 101,3 kPa

A tabela 1 indica o tempo do processamento e as respectivas concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator de acordo com os dados experimentais do trabalho citado. Ao lado das concentrações anteriores temos as concentrações simuladas das substâncias que resultaram no valor mínimo da função objetivo (VI.1).

Esse valor mínimo foi obtido pela utilização da subrotina de otimização DBCPOL e solução das equações do processo pela subrotinas DIVPAG e DLSLTR, todas as subrotinas pertencem à biblioteca do IMSL.

**Tabela 1 – Concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: valores experimentais e simulados a 25°C**

TEMPO (h)	GLIC.EXP. (moles/L)	GLIC.SIM. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS. EXP. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS. SIM. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EXP. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SIM. (moles/L)
0,31	-	-	$2,51 \times 10^{-04}$	$2,42 \times 10^{-04}$	-	-
0,41	$9,43 \times 10^{-04}$	$1,13 \times 10^{-03}$	-	-	-	-



0,51	-	-	-	-	$3,70 \times 10^{-05}$	$3,85 \times 10^{-05}$
0,81	-	-	$2,23 \times 10^{-04}$	$2,14 \times 10^{-04}$	-	-
1,02	$2,17 \times 10^{-03}$	$2,41 \times 10^{-03}$	-	-	-	-
1,12	-	-	$1,96 \times 10^{-04}$	$2,08 \times 10^{-04}$	-	-
1,22	$3,30 \times 10^{-03}$	$2,76 \times 10^{-03}$	-	-	-	-
1,32	-	-	-	-	$1,29 \times 10^{-04}$	$1,24 \times 10^{-04}$
2,34	$4,91 \times 10^{-03}$	$4,36 \times 10^{-03}$	-	-	-	-
3,26	-	-	-	-	$1,80 \times 10^{-04}$	$1,99 \times 10^{-04}$
3,37	-	-	$1,84 \times 10^{-04}$	$1,98 \times 10^{-04}$	-	-
5,31	$7,64 \times 10^{-03}$	$7,12 \times 10^{-03}$	-	-	-	-
8,37	$8,58 \times 10^{-03}$	$8,80 \times 10^{-03}$	-	-	-	-
10,41	$9,15 \times 10^{-03}$	$9,49 \times 10^{-03}$	-	-	-	-
12,55	$9,21 \times 10^{-03}$	$1,00 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
15,41	$9,24 \times 10^{-03}$	$1,05 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
16,53	$9,81 \times 10^{-03}$	$1,06 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
20,31	-	-	$1,82 \times 10^{-04}$	$1,94 \times 10^{-04}$	-	-
20,41	-	-	-	-	$2,40 \times 10^{-04}$	$2,27 \times 10^{-04}$
23,37	-	-	$1,80 \times 10^{-04}$	$1,94 \times 10^{-04}$	$2,27 \times 10^{-04}$	$2,27 \times 10^{-04}$
24,28	$1,10 \times 10^{-02}$	$1,11 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
26,02	$1,21 \times 10^{-02}$	$1,11 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
27,35	-	-	$1,83 \times 10^{-04}$	$1,94 \times 10^{-04}$	-	-
27,45	-	-	-	-	$2,34 \times 10^{-04}$	$2,28 \times 10^{-04}$
30,00	$1,24 \times 10^{-02}$	$1,12 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
35,00	$1,32 \times 10^{-02}$	$1,12 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
40,10	$1,33 \times 10^{-02}$	$1,12 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
43,16	-	-	$1,79 \times 10^{-04}$	$1,94 \times 10^{-04}$	-	-
43,36	-	-	-	-	$2,74 \times 10^{-04}$	$2,28 \times 10^{-04}$
44,90	$1,35 \times 10^{-02}$	$1,12 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
47,35	-	-	$1,90 \times 10^{-04}$	$1,94 \times 10^{-04}$	-	-
50,82	$1,34 \times 10^{-02}$	$1,12 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
51,02	-	-	$1,98 \times 10^{-04}$	$1,94 \times 10^{-04}$	-	-

Somatória do quadrado do erro relativo para glicose (SQER glicose) =  $2,43 \times 10^{-01}$

Somatória do quadrado do erro relativo para O<sub>2</sub> dissolvido (SQER O<sub>2</sub> diss.) =  $3,37 \times 10^{-02}$

Somatória do quadrado do erro relativo para  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{SQER } \text{H}_2\text{O}_2$ ) =  $4,50 \times 10^{-02}$

Função objetivo mínima =  $\text{SQER glicose} + \text{SQER } \text{O}_2 \text{ diss.} + \text{SQER } \text{H}_2\text{O}_2 = 3,22 \times 10^{-01}$

Os valores dos parâmetros correspondentes ao valor mínimo da função objetivo dada acima, são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 4,26 \times 10^{-2} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 4,20 \times 10^{-01} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{G}} = 2,31$$

$$\lambda_{\text{O}_2} = 2,26$$

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,37$$

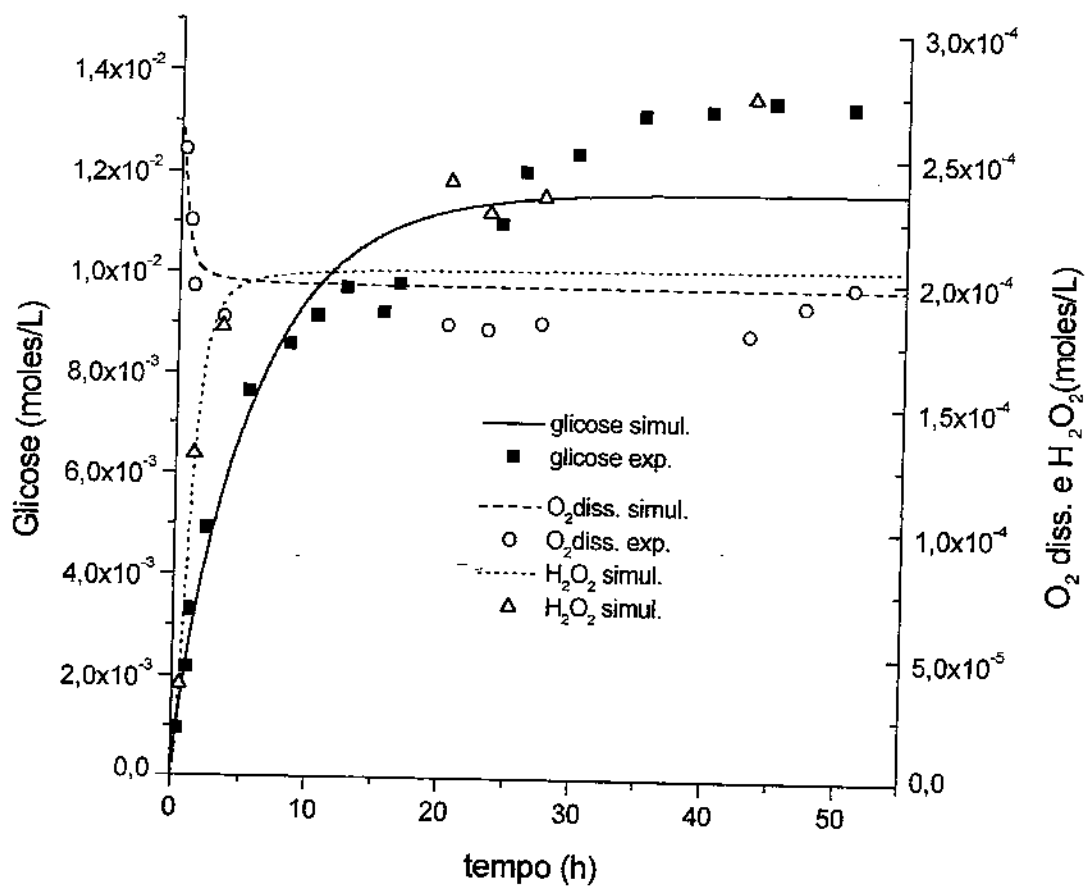
$$R = 1,14 \times 10^{-03} \text{ m}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6,24 \times 10^{-02} \text{ moles/L}$$

$$\varepsilon_{\text{P}} = 3,84 \times 10^{-03}$$

$$\varepsilon_{\text{B}} = 5,84 \times 10^{-03}$$

Na figura 10 tem-se as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  experimentais e os valores simulados correspondentes em função do tempo. Pode-se notar que as concentrações de glicose e  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtidas através da simulação se afastam dos valores experimentais, embora as curvas de  $\text{O}_2$  dissolvido experimental e simulada apresentem diferenças menores.



**Figura 10 - Concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: valores experimentais e simulados a 25°C, modelo com distribuição homogênea de enzimas**

## VI.1.2 Ajuste de curvas para dados a 35°C (BUCHHOLZ; GODELMANN, 1978)

Temperatura = 35°C

Vazão = 1ml/min

Volume do reator = 400 ml

Concentração da glicose =  $5 \times 10^{-2}$  M

Outros dados apesar de não serem fornecidos, tiveram que ser considerados para que cálculos necessários pudessem ser feitos:

Rotação do agitador = 10 rotações por segundo

Vazão do ar = 1 vvm (volume de ar/volume do reator/minuto)

Diâmetro do reator =  $8 \times 10^{-2}$  m

Diâmetro do agitador =  $3 \times 10^{-2}$  m

Tensão superficial =  $72 \times 10^{-3}$  N/m

Pressão do ar = 101,3 kPa

A tabela 2 indica o tempo do processamento e as respectivas concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator de acordo com os dados experimentais do trabalho citado. Ao lado das concentrações anteriores temos as concentrações simuladas das substâncias que resultaram no valor mínimo da função objetivo (VI.1).

Esse valor mínimo foi obtido pela utilização da subrotina de otimização DBCPOL e solução das equações do processo pela subrotinas DIVPAG e DLSLTR, todas as subrotinas pertencem à biblioteca do IMSL.

**Tabela 2 - Concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: valores experimentais e simulados a 35°C**

TEMPO (H)	GLIC.EXP. (moles/L)	GLIC.SIM. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS. EXP. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS. SIM. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EXP. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SIM. (moles/L)
0,43	-	-	-	-	4,23x10 <sup>-05</sup>	4,19x10 <sup>-05</sup>
0,65	2,10x10 <sup>-03</sup>	4,29x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
1,19	-	-	-	-	1,22x10 <sup>-04</sup>	1,47x10 <sup>-04</sup>
1,19	-	-	1,73x10 <sup>-04</sup>	1,86x10 <sup>-04</sup>	-	1,49x10 <sup>-04</sup>
1,95	-	-	-	-	2,54x10 <sup>-04</sup>	2,10x10 <sup>-04</sup>
2,17	-	-	1,73x10 <sup>-04</sup>	1,83x10 <sup>-04</sup>	-	-
2,28	1,21x10 <sup>-02</sup>	1,28x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
5,64	2,53x10 <sup>-02</sup>	2,48x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
5,75	-	-	-	-	3,01x10 <sup>-04</sup>	2,79x10 <sup>-04</sup>
7,83	-	-	1,83x10 <sup>-04</sup>	1,80x10 <sup>-04</sup>	-	-
8,70	-	-	1,84x10 <sup>-04</sup>	1,80x10 <sup>-04</sup>	-	-
8,78	-	-	-	-	3,44x10 <sup>-04</sup>	2,86x10 <sup>-04</sup>
8,89	3,00x10 <sup>-02</sup>	3,17x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
15,07	3,63x10 <sup>-02</sup>	3,84x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
19,96	4,10x10 <sup>-02</sup>	4,09x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
26,35	-	-	-	-	3,60x10 <sup>-04</sup>	2,93x10 <sup>-04</sup>
26,41	-	-	2,04x10 <sup>-04</sup>	1,79x10 <sup>-04</sup>	-	-
29,28	-	-	-	-	2,80x10 <sup>-04</sup>	2,94x10 <sup>-04</sup>
29,61	4,63x10 <sup>-02</sup>	4,22x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
29,89	-	-	2,06x10 <sup>-04</sup>	1,79x10 <sup>-04</sup>	-	-
32,21	-	-	-	-	2,75x10 <sup>-04</sup>	2,94x10 <sup>-04</sup>
32,32	4,74x10 <sup>-02</sup>	4,24x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
32,61	-	-	2,06x10 <sup>-04</sup>	1,80x10 <sup>-04</sup>	-	-
40,24	4,79x10 <sup>-02</sup>	4,26x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
49,24	-	-	-	-	2,54x10 <sup>-04</sup>	2,97x10 <sup>-04</sup>
49,35	-	-	2,11x10 <sup>-04</sup>	1,80x10 <sup>-04</sup>	-	-
52,71	4,84x10 <sup>-02</sup>	4,28x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-

Somatória do quadrado do erro relativo para glicose (SQER glicose) = 1,13

Somatória do quadrado do erro relativo para O<sub>2</sub> dissolvido (SQER O<sub>2</sub> diss.) = 8,77x10<sup>-02</sup>

Somatória do quadrado do erro relativo para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (SQER H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 1,77x10<sup>-01</sup>

função objetivo mínima = SQER glicose + SQER O<sub>2</sub> diss. + SQER H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1,39

Os valores dos parâmetros correspondentes ao valor mínimo da função objetivo dada acima, são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 2,61 \times 10^{-2} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 9,48 \times 10^{-01} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\lambda_G = 1,07$$

$$\lambda_{\text{O}_2} = 1,01$$

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,43$$

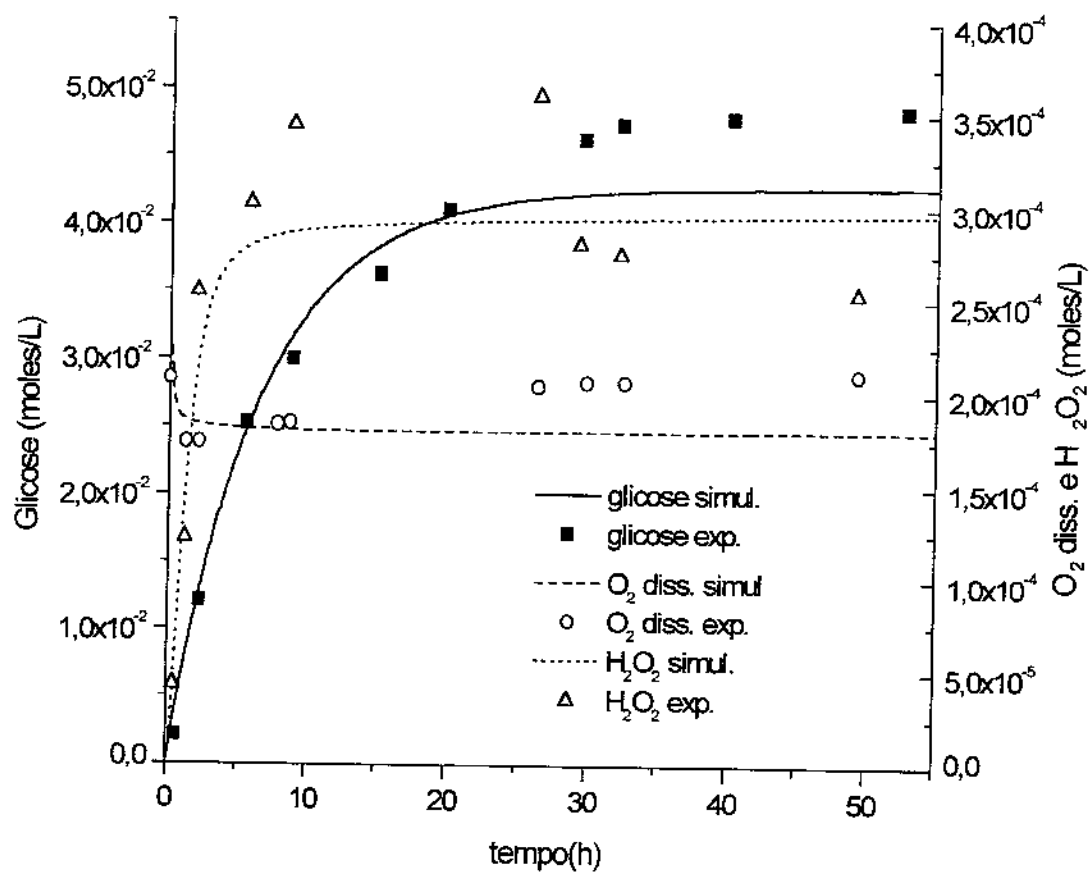
$$R = 5,34 \times 10^{-04} \text{ m}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,63 \times 10^{-01} \text{ moles/L}$$

$$\varepsilon_P = 3,83 \times 10^{-03}$$

$$\varepsilon_B = 5,84 \times 10^{-03}$$

A função objetivo atual é maior do que aquela para ajuste de curva a 25°C para o modelo com distribuição homogênea de enzimas. Os valores experimentais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são bastante irregulares (figura 11), provocado pela desintegração das partículas da enzima imobilizada pela rotação do agitador, conforme informações da referência citada.



**Figura 11 - Concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: valores experimentais e simulados a 35°C, modelo com distribuição homogênea de enzimas**

## **VI.2 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS UTILIZANDO O MODELO COM DISTRIBUIÇÃO NÃO HOMOGÊNEA DAS ENZIMAS**

O modelo com distribuição não homogênea das enzimas glicose-oxidase e catalase, supõe que cada ponto utilizado no interior da partícula na simulação possui uma equação de destruição para cada enzima e sua respectiva concentração local de  $H_2O_2$ . Esse modelo possui um número maior de equações diferenciais a serem resolvidas e portanto apresenta um tempo de processamento numérico maior. Esse modelo por ser mais realista pode apresentar maior concordância com dados experimentais do que o modelo anterior.

### **VI.2.1 Ajuste de curvas para dados a 25°C (BUCHHOLZ; GODELMANN, 1978)**

Temperatura = 25°C

Vazão = 1ml/min

Volume do reator = 400 ml

Concentração da glicose =  $5 \times 10^{-2}$  M

Outros dados apesar de não serem fornecidos, tiveram que ser considerados para que cálculos necessários pudessem ser feitos:

Rotação do agitador = 10 rotações por segundo

Vazão do ar = 1 vvm (volume de ar/volume do reator/minuto)

Diâmetro do reator =  $8 \times 10^{-2}$  m

Diâmetro do agitador =  $3 \times 10^{-2}$  m

Tensão superficial =  $72 \times 10^{-3}$  N/m

Pressão do ar = 101,3 kPa

A tabela 2 indica o tempo do processamento e as respectivas concentrações de glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  no reator de acordo com os dados experimentais do trabalho



citado. Ao lado das concentrações anteriores temos as concentrações simuladas das substâncias que resultaram no valor mínimo da função objetivo (VI.1).

Esse valor mínimo foi obtido pela utilização da subrotina de otimização DBCPOL e solução das equações do processo pela subrotinas DIVPAG e DLSLTR, todas as subrotinas pertencem à biblioteca do IMSL.

Temperatura = 25°C

Vazão = 1 ml/min

Volume do reator = 400 ml

Concentração da glicose =  $2 \times 10^{-2}$  M

Outros dados apesar de não serem fornecidos, tiveram que ser considerados para que cálculos necessários pudessem ser feitos:

Rotação do agitador = 10 rotações por segundo

Vazão do ar = 1 vvm (volume de ar/volume do reator/minuto)

Diâmetro do reator =  $8 \times 10^{-2}$  m

Diâmetro do agitador =  $3 \times 10^{-2}$  m

Tensão superficial =  $72 \times 10^{-3}$  N/m

Pressão do ar = 101,3 kPa

A tabela 3 indica o tempo do processamento e as respectivas concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator de acordo com os dados experimentais do trabalho citado. Ao lado das concentrações anteriores temos as concentrações simuladas das substâncias que resultaram no valor mínimo da função objetivo (VI.1).

Esse valor mínimo foi obtido pela utilização da subrotina de otimização DBCPOL e solução das equações do processo pela subrotinas DIVPAG e DLSLTR, todas as subrotinas pertencem à biblioteca do IMSL.

**Tabela 3 - Concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: valores experimentais e simulados a 25°C, modelo com distribuição não homogênea de enzimas**

TEMPO (H)	GLIC.EXP. (moles/L)	GLIC.SIM. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS.EXP. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS.SIM. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EXP. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SIM. (moles/L)
0,31	-	-	2,51x10 <sup>-04</sup>	2,44x10 <sup>-04</sup>	-	-
0,41	9,43x10 <sup>-04</sup>	1,17x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
0,51	-	-	-	-	3,70x10 <sup>-05</sup>	3,96x10 <sup>-05</sup>
0,82	-	-	2,23x10 <sup>-04</sup>	2,16x10 <sup>-04</sup>	-	-
1,02	2,17x10 <sup>-03</sup>	2,44x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
1,12	-	-	1,96x10 <sup>-04</sup>	2,07x10 <sup>-04</sup>	-	-
1,22	3,30x10 <sup>-03</sup>	2,80x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
1,33	-	-	-	-	1,29x10 <sup>-04</sup>	1,24x10 <sup>-04</sup>
2,35	4,9x10 <sup>-03</sup>	4,37x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
3,26	-	-	-	-	1,80x10 <sup>-04</sup>	1,85x10 <sup>-04</sup>
3,37	-	-	1,84x10 <sup>-04</sup>	1,97x10 <sup>-04</sup>	-	-
5,31	7,64x10 <sup>-03</sup>	7,13x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
8,37	8,58x10 <sup>-03</sup>	8,84x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
10,41	9,15x10 <sup>-03</sup>	9,55x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
12,55	9,72x10 <sup>-03</sup>	1,01x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
15,41	9,24x10 <sup>-03</sup>	1,07x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
16,53	9,81x10 <sup>-03</sup>	1,08x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
20,31	-	-	1,82x10 <sup>-04</sup>	1,96x10 <sup>-04</sup>	-	-
20,41	-	-	-	-	2,40x10 <sup>-04</sup>	2,26x10 <sup>-04</sup>
23,37	-	-	1,80x10 <sup>-04</sup>	1,96x10 <sup>-04</sup>	2,27x10 <sup>-04</sup>	2,32x10 <sup>-04</sup>
24,28	1,10x10 <sup>-02</sup>	1,13x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
26,020	1,21x10 <sup>-02</sup>	1,14x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
27,35	-	-	1,83x10 <sup>-04</sup>	1,96x10 <sup>-04</sup>	-	-
27,45	-	-	-	-	2,34x10 <sup>-04</sup>	2,43x10 <sup>-04</sup>
30,00	1,24x10 <sup>-02</sup>	1,15x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
35,00	1,32x10 <sup>-02</sup>	1,16x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
40,10	1,33x10 <sup>-02</sup>	1,17x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
43,16	-	-	1,79x10 <sup>-04</sup>	1,97x10 <sup>-04</sup>	-	-
43,37	-	-	-	-	2,74x10 <sup>-04</sup>	2,82x10 <sup>-04</sup>
44,90	1,35x10 <sup>-02</sup>	1,17x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-

47,35	-	-	$1,90 \times 10^{-04}$	$1,971 \times 10^{-04}$	-	-
82	$1,34 \times 10^{-02}$	$1,18 \times 10^{-02}$	-	-	-	-
02	-	-	$1,98 \times 10^{-04}$	$1,97 \times 10^{-04}$	-	-

Para os valores da tabela 3 pode-se obter os seguintes resultados:

Somatória do quadrado do erro relativo para glicose (SQER glicose) =  $2,23 \times 10^{-01}$

Somatória do quadrado do erro relativo para O<sub>2</sub> dissolvido (SQER O<sub>2</sub> diss.) =  $3,98 \times 10^{-02}$

Somatória do quadrado do erro relativo para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (SQER H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) =  $1,34 \times 10^{-02}$

função objetivo mínima = SQER glicose + SQER O<sub>2</sub> diss. + SQER H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =  $2,76 \times 10^{-01}$

Os valores dos parâmetros correspondentes ao valor mínimo da função objetivo são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 7,74 \times 10^{-02} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 4,77 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\lambda_G = 12,24$$

$$\lambda_{\text{O}_2} = 13,18$$

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}_2} = 13,10$$

$$R = 1,90 \times 10^{-03} \text{ m}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,11 \text{ moles/L}$$

$$\varepsilon_P = 2,84 \times 10^{-02}$$

$$\varepsilon_B = 5,37 \times 10^{-02}$$

O valor da função objetivo mínima é menor do que o valor da função objetivo mínima para o modelo com distribuição homogênea de enzimas; a curva obtida com a simulação para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se ajusta melhor do que a do modelo anterior (figura 12), o mesmo acontece com a curva para a glicose, mas há um erro um pouco maior para a curva do O<sub>2</sub> dissolvido.

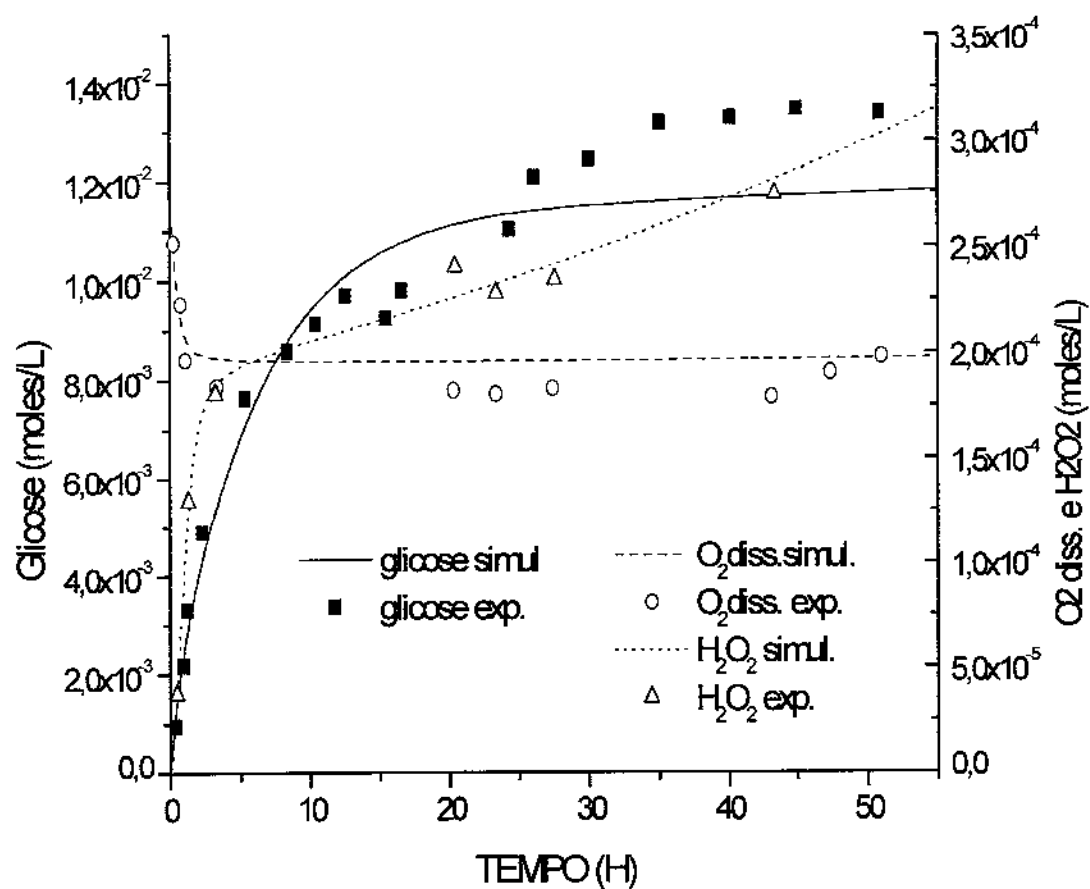


Figura 12 - Concentrações de glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  : valores experimentais e simulados a  $25^\circ C$ , para modelo com distribuição não homogênea de enzimas

## VI.2.2 Ajuste de curvas para dados a 35°C (BUCHHOLZ & GODELMANN, 1978)

Temperatura = 35°C

Vazão = 1 ml/min

Volume do reator = 400 ml

Concentração da glicose =  $5 \times 10^{-2}$  M

Outros dados apesar de não serem fornecidos, tiveram que ser considerados para que cálculos necessários pudessem ser feitos:

Rotação do agitador = 10 rotações por segundo

Vazão do ar = 1 vvm (volume de ar/volume do reator/minuto)

Diâmetro do reator =  $8 \times 10^{-2}$  m

Diâmetro do agitador =  $3 \times 10^{-2}$  m

Tensão superficial =  $72 \times 10^{-3}$  N/m

Pressão do ar = 101,3 kPa

A tabela 4 indica o tempo do processamento e as respectivas concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator de acordo com os dados experimentais do trabalho citado. Ao lado das concentrações anteriores temos as concentrações simuladas das substâncias que resultaram no valor mínimo da função objetivo (VI.1).

Esse valor mínimo foi obtido pela utilização da subrotina de otimização DBCPOL e solução das equações do processo pela subrotinas DIVPAG e DLSLTR, todas as subrotinas pertencem à biblioteca do IMSL.

**Tabela 4 - Concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : valores experimentais e simulados a 35°C, modelo com distribuição não homogênea de enzimas**

TEMPO (h)	GLICOSE. EXP. (moles/L)	GLIC.SIM. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS.EXP. (moles/L)	O <sub>2</sub> DIS.SIM. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EXP. (moles/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SIM. (moles/L)
0,43	-	-	-	-	4,23x10 <sup>-05</sup>	3,58x10 <sup>-05</sup>
0,65	2,10x10 <sup>-03</sup>	4,40x10 <sup>-03</sup>	-	-	-	-
1,19	-	-	-	-	1,22x10 <sup>-04</sup>	1,33x10 <sup>-04</sup>
1,20	-	-	1,73x10 <sup>-04</sup>	1,78x10 <sup>-04</sup>	-	-
1,95	-	-	-	-	2,54x10 <sup>-04</sup>	1,94x10 <sup>-04</sup>
2,17	-	-	1,73x10 <sup>-04</sup>	1,75x10 <sup>-04</sup>	-	-
2,28	1,21x10 <sup>-02</sup>	1,27x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
5,64	2,53x10 <sup>-02</sup>	2,42x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
5,75	-	-	-	-	3,01x10 <sup>-04</sup>	2,64x10 <sup>-04</sup>
7,83	-	-	1,83x10 <sup>-04</sup>	1,72x10 <sup>-04</sup>	-	-
8,69	-	-	1,84x10 <sup>-04</sup>	1,73x10 <sup>-04</sup>	-	-
8,78	-	-	-	-	3,44x10 <sup>-04</sup>	2,76x10 <sup>-04</sup>
8,89	3,00x10 <sup>-02</sup>	3,09x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
15,07	3,63x10 <sup>-02</sup>	3,75x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
19,96	4,10x10 <sup>-02</sup>	3,99x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
26,35	-	-	-	-	3,60x10 <sup>-04</sup>	3,03x10 <sup>-04</sup>
26,41	-	-	2,04x10 <sup>-04</sup>	1,78x10 <sup>-04</sup>	-	-
29,28	-	-	-	-	2,80x10 <sup>-04</sup>	3,04x10 <sup>-04</sup>
29,61	4,63x10 <sup>-02</sup>	4,20x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
29,89	-	-	2,06x10 <sup>-04</sup>	1,80x10 <sup>-04</sup>	-	-
32,21	-	-	-	-	2,75x10 <sup>-04</sup>	3,06x10 <sup>-04</sup>
32,32	4,74x10 <sup>-02</sup>	4,23x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
32,61	-	-	2,06x10 <sup>-04</sup>	1,81x10 <sup>-04</sup>	-	-
40,24	4,79x10 <sup>-02</sup>	4,30x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-
49,24	-	-	-	-	2,54x10 <sup>-04</sup>	3,02x10 <sup>-04</sup>
49,35	-	-	2,11x10 <sup>-04</sup>	1,87x10 <sup>-04</sup>	-	-
52,71	4,84x10 <sup>-02</sup>	4,38x10 <sup>-02</sup>	-	-	-	-

Somatória do quadrado do erro relativo para glicose (SQER glicose) = 1,25

Somatória do quadrado do erro relativo para O<sub>2</sub> dissolvido (SQER O<sub>2</sub> diss.) = 8,07x10<sup>-02</sup>

Somatória do quadrado do erro relativo para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (SQER H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)= 2,24x10<sup>-01</sup>

função objetivo mínima = SQER glicose + SQER O<sub>2</sub> diss. + SQER H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1,55

Os valores dos parâmetros correspondentes ao valor mínimo da função objetivo são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 2,44 \times 10^{-03} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,82 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\lambda_G = 8,33$$

$$\lambda_{\text{O}_2} = 4,19$$

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}_2} = 14,82$$

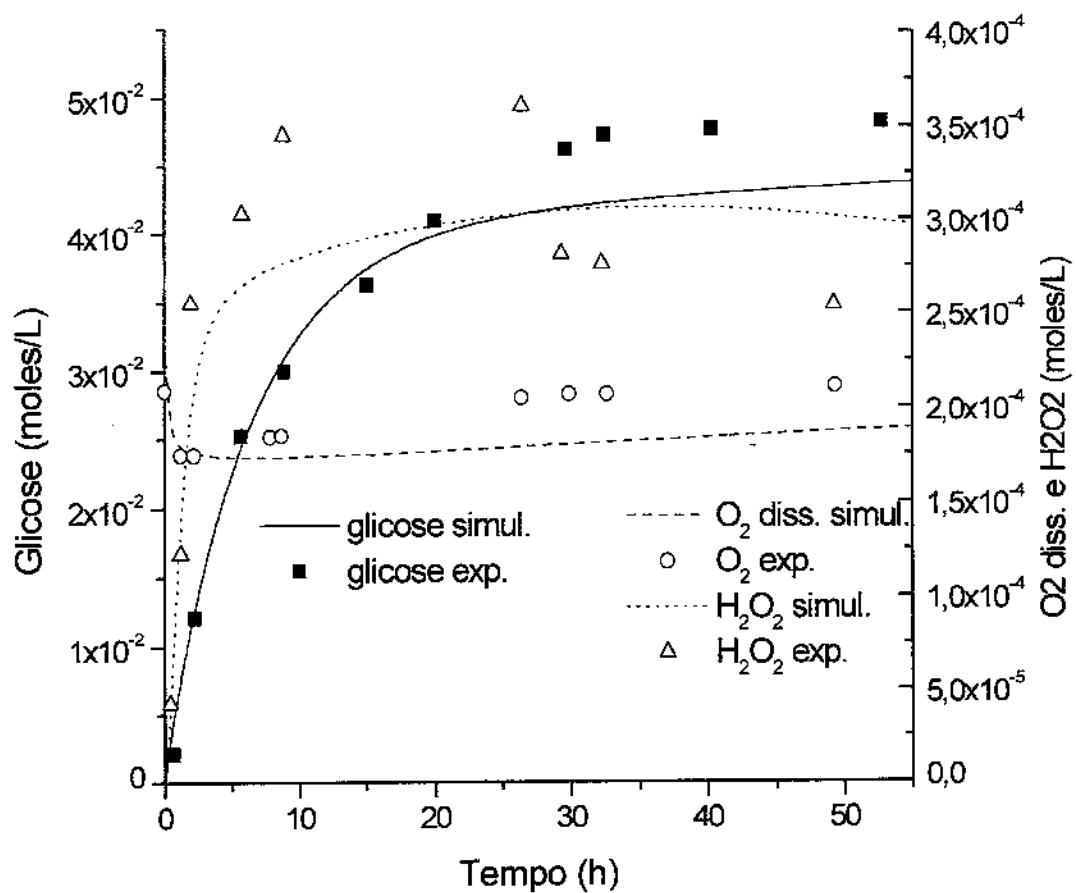
$$R = 2,58 \times 10^{-03} \text{ m}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4,93 \text{ moles/L}$$

$$\varepsilon_P = 3,19 \times 10^{-02}$$

$$\varepsilon_B = 6,59 \times 10^{-04}$$

O valor da função mínima calculada é menor do que aquela correspondente ao modelo com distribuição homogênea de enzimas. Entretanto comparando as figuras 11 e 13 pode-se verificar que as curvas que representam as concentrações de glicose, O<sub>2</sub> dissolvido e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na figura 13, seguem de maneira mais fiel as tendências dos pontos experimentais.



**Figura 13 - Concentrações de glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  : valores experimentais e simulados a 35°C, para modelo com distribuição não homogênea de enzimas**



### **VI.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA OS 2 MODELOS**

Apesar dos valores das funções objetivos minimizadas não serem muito diferentes, há uma diferença significativa em relação às curvas das concentrações do  $H_2O_2$ . As do modelo com concentrações não homogêneas das enzimas seguem de maneira mais fiel os dados experimentais, como pode-se ver pelas figuras 11 e 12. Pode-se também constatar que os valores de  $K_{H_2O_2}$  são bastante diferentes entre os 2 modelos; são mais elevados para o modelo com concentrações não homogêneas das enzimas, além de não apresentarem grandes diferenças entre as simulações para 25°C e 35°C, como deveria acontecer com uma enzima que segue a cinética de Michaelis-Menten. Os valores dos fatores de tortuosidade são mais realistas para o modelo com distribuição não homogênea de enzimas. Também considerar que as concentrações das enzimas sejam independentes no interior da partícula é mais próximo da realidade, do que admitir que a concentração seja uniforme em toda a partícula.

Assim foi escolhido o modelo com distribuição não homogênea de enzimas como sendo o mais apropriado.

Os valores dos fatores de tortuosidade para glicose,  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  são calculados como a média dos valores obtidos nas 2 otimizações para 25°C e 35°C.

Fator de tortuosidade para glicose = 10,29

Fator de tortuosidade para  $O_2$  dissolvido = 8,68

Fator de tortuosidade para  $H_2O_2$  = 13,96

O valor de constante de Michaelis-Menten para catalase é a média dos valores obtidos nas duas otimizações 25°C e 35°C, para o modelo com distribuição não homogênea de enzimas.

$K_{H_2O_2} = 4,02$  moles/L

## VII. OTIMIZAÇÃO UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E SUBROTINA DBCPOL

Devido ao elevado tempo para completar uma simulação, a utilização somente de subrotinas convencionais de otimização ficou impraticável, pois normalmente são necessárias mais de 120 simulações consecutivas para obter convergência para 7 variáveis, assim a solução seria utilizar planejamento experimental  $2^{7-3}$  que necessita de apenas 16 simulações. Pode-se então escolher as variáveis mais importantes e/ou eliminar aquelas que atigissem limitações impostas por condições físicas, operacionais ou econômicas do processo. A seguir, otimiza-se o processo com as variáveis restantes, quando a subrotina DBCPOL poderá ser utilizada. A utilização dessa subrotina permite obter os parâmetros com maior precisão na otimização do que o planejamento experimental. A subrotina DBCPOL é um método simplex modificado de pesquisa direta sem utilização de gradientes.

A otimização foi feita utilizando a função objetivo definida a seguir, foram feitas 4 otimizações usando cada uma concentração fixa de glicose na alimentação ( 2,0 M; 1,5 M; 1,0 M e 0,5 M ).

### ***Função objetivo***

$$\text{Função objetivo} = 4x(1 - \text{CONVER}) + \text{FDGLO} + \text{FDCAT}$$

CONVER – fração da glicose convertida para ácido glucônico; é a média obtida no processamento;  $0 \leq \text{CONVER} \leq 1$ ; o fator 4 foi incluído para assegurar altos valores de conversão no ponto ótimo.

FDGLO – fração destruída da glicose-oxidase; é a média obtida no processamento;

$$0 \leq \text{FDGLO} \leq 1$$

FDCAT - fração destruída da catalase; é a média obtida no processamento;

$$0 \leq \text{FDCAT} \leq 1$$

A minimização dessa função objetivo privilegia um processo com alta conversão da glicose em ácido glucônico, minimiza a destruição das enzimas glicose-oxidase e catalase. Esta é uma função multiobjetiva (MURTY, 1995).

As variáveis utilizadas na otimização e os seus respectivos limites foram :

$$V_{\text{MAXGLO}} \leq 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} \leq 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} \leq 20,0 \text{ atm}$$

$$20^{\circ}\text{C} \leq \text{Temperatura} \leq 35^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tempo de residência} \leq 20 \text{ h}$$

$$\text{Fração volumétrica de partículas no reator} \leq 0,20$$

$$0,5 \text{ mm} \leq \text{Raio da partícula} \leq 2,0 \text{ mm}$$

**Tabela 5 - Planejamento fatorial  $2^{7-3}$  para  $V_{\text{MAXGLO}}$ ,  $V_{\text{MAXCAT}}$ , pressão, temperatura, tempo de residência, fração de enzima imobilizada e raio da partícula**

Simulação	$V_{\text{MAXGLO}}(1)$	$V_{\text{MAXCAT}}(2)$	Pressão(3)	T (4)	$T_R(123)$	$\epsilon_p$ (234)	R (134)
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1
3	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1
4	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
5	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1
10	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
11	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1

12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
15	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1

### **VII.1 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2 M**

O tempo limite da simulação será 90 h, em razão de simulações prévias que indicaram ser esse o valor aproximado do fim do intervalo com maior conversão do processo para concentração de glicose 2M na alimentação.

**1ª Etapa da otimização: Planejamento fatorial  $2^{7-3}$  com  $V_{MAXGLO}$ ,  $V_{MAXCAT}$ , P, T,  $T_R$ ,  $\varepsilon_P$  e R**

**Tabela 6 - Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª iteração : processo com concentração de glicose na alimentação de 2M**

Variáveis	Nível -	Nível +
$V_{MAXGLO}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,05	0,10
$V_{MAXCAT}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,5	3,0
P (kPa)	1519,5	2026,0
T (K)	298,0	293,0
$T_R$ (s)	$54 \times 10^3$	$72 \times 10^3$
$\varepsilon_P$	0,15	0,20
R (m)	$1,0 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$

Resultados:

**Tabela 7 - Efeitos para 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 2M**

Simulação	VMAXGLO(1)	VMAXCAT(2)	Pressão(3)	T(4)	T <sub>R</sub> (123)	ε <sub>p</sub> (234)	R(134)	FOBJ
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2,62
2	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	1,62
3	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	1,25
4	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	1,20
5	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	0,798
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	2,01
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	1,99
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	1,83
9	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	1,24
10	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	1,21
11	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	1,05
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	2,27
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	1,86
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	2,23
15	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	1,59
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,416
Efeitos	0,052	-0,248	0,031	-0,181	-0,639	-0,721	-0,513	1,57
								Média

As variáveis  $V_{MAXCAT}$ ,  $T$ ,  $T_R$ ,  $\epsilon_p$  e  $R$  diminuíram a função objetivo com seus valores extremos e não podem ir além disso, portanto elas serão descartadas nas próximas etapas de otimização. As variáveis  $V_{MAXGLO}$  e  $P$  são as únicas que ainda oferecem possibilidades de diminuição da função objetivo.

As variáveis que mais diminuem a função objetivo são  $\epsilon_p$ ,  $T_R$ ,  $R$ ,  $T$  e  $V_{MAXCAT}$ , respectivamente e as que aumentam são  $V_{MAXGLO}$  e  $P$ , considerando as mudanças conforme a tabela 6. Pelos valores absolutos dos efeitos pode-se notar que  $V_{MAXCAT}$  e  $P$  possuem pequena influência no valor da função objetivo.

**2ª Etapa da otimização : subrotina DBCPOL para minimizar a função objetivo com  $V_{\text{MAXGLO}}$  e P como variáveis**

As demais variáveis terão valores que foram otimizados nas iterações anteriores.

Resultado:

Iterações = 13

Função objetivo = 0,415

$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

P = 2026,0 kPa

Detalhes dos valores que compõem a função objetivo

Função objetivo	0,415
FDGLO	0,151
FDCAT	0,184
$4x(1-\text{CONVER})$	$0,800 \times 10^{-1}$
CONVER	0,979

**VII.1.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M**

Os parâmetros que dão o valor mínimo para a função objetivo (Função objetivo = 0,415), são:

$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Pressão = 2026,0 kPa ( 20 atm)

Temperatura = 293 K (20°C)

Tempo de residência =  $72 \times 10^3 \text{ s}$  (20 h)

Fração de sólidos no reator = 0,20

Raio da partícula =  $0,5 \times 10^{-3} \text{ m}$  (0,5 mm)

## **VII.2 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M**

Tempo limite da simulação= 125 h, em razão de simulações prévias que indicaram ser esse o valor aproximado do fim do intervalo com maior conversão do processo para concentração de glicose 1,5M na alimentação.

**1ª Etapa da otimização: Planejamento fatorial  $2^{7-3}$  com  $V_{MAXGLO}$ ,  $V_{MAXCAT}$ ,  $P$ ,  $T$ ,  $T_R$ ,  $\epsilon_P$  e  $R$**

**Tabela 8- Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 1,5M**

Variáveis	Nível -	Nível +
$V_{MAXGLO}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,05	0,10
$V_{MAXCAT}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,5	3,0
$P$ (kPa)	1519,5	2026,0
$T$ (K)	298,0	293,0
$T_R$ (s)	$54 \times 10^3$	$72 \times 10^3$
$\epsilon_P$	0,15	0,20
$R$ (m)	$1,0 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$

Resultados:

**Tabela 9 - Efeitos para 1ª iteração : processo com concentração de glicose na alimentação de 1,5M**

Simulação	VMAXGLO(1)	VMAXCAT(2)	Pressão(3)	T(4)	Tr(123)	$\epsilon_p(234)$	R(134)	FOBJ
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2,87
2	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	1,95
3	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	1,31
4	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	1,34
5	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	0,920
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	2,39
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	2,34
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	1,87
9	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	1,42
10	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	1,32
11	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	1,11
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	2,38
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	1,78
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	2,57
15	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	2,02
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,430
Efeitos	0,057	-0,302	0,077	-0,246	-0,829	-0,715	-0,486	1,75
								Média

$V_{MAXCAT}$ ,  $T_R$ ,  $\epsilon_p$ ,  $R$  atingiram seus limites superiores e  $T$  limite inferior diminuindo a função objetivo, serão portanto descartadas das próximas otimizações. Trabalharemos com  $V_{MAXGLO}$  e  $P$ . Essas variáveis devem ser diminuídas para otimizar a função objetivo.

**2ª Etapa da otimização : subrotina DBCPOL tendo como variável  $V_{MAXGLO}$  e  $P$**

As demais variáveis terão valores que foram otimizados nas iterações anteriores.

Resultados:

Iterações = 80

Função objetivo = 0,432

$V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$



$$P = 2026,0 \text{ kPa}$$

Detalhes dos valores que compõem a função objetivo

Função objetivo	0,432
FDGLO	0,162
FDCAT	0,196
$4x(1-\text{CONVER})$	$0,737 \times 10^{-1}$
CONVER	0,974

## VII.2.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M

Os parâmetros que dão o valor mínimo para a função objetivo (Função objetivo = 0,4326555), são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 2026,0 \text{ kPa} \quad (20 \text{ atm})$$

$$\text{Temperatura} = 293 \text{ K} \quad (20^{\circ}\text{C})$$

$$\text{Tempo de residência} = 72 \times 10^3 \text{ s} \quad (20 \text{ h})$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m} \quad (0,5 \text{ mm})$$

### VII.3 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,0M

Tempo limite de simulação = 175 h, em razão de simulações prévias que indicaram ser esse o valor aproximado do fim do intervalo com maior conversão do processo para concentração de glicose 1M na alimentação.

**1ª Etapa da otimização: Planejamento fatorial  $2^{7-3}$  com  $V_{MAXGLO}$ ,  $V_{MAXCAT}$ , P, T,  $T_R$ ,  $\epsilon_P$  e R**

Os níveis - e + para as variáveis do processo são:

**Tabela 10- Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 1M**

Variáveis	Nível -	Nível +
$V_{MAXGLO}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,05	0,10
$V_{MAXCAT}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,5	3,0
P (kPa)	1519,5	2026,0
T (K)	298,0	293,0
$T_R$ (s)	$54 \times 10^3$	$72 \times 10^3$
$\epsilon_P$	0,15	0,20
R (m)	$1,0 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$

Resultados:

**Tabela 11 - Efeitos para 1ª etapa : processo com concentração de glicose na alimentação de 1M**

Simulação	$V_{MAXGLO}$ (1)	$V_{MAXCAT}$ (2)	Pressão(3)	T(4)	$T_R$ (123)	$\epsilon_P$ (234)	R(134)	FOBJ
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3,28
2	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	1,99
3	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	1,36

4	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	1,22
5	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	0,760
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	2,27
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	2,42
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	2,09
9	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	1,37
10	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	1,25
11	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	1,00
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	2,72
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	1,85
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	2,57
15	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	1,71
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,378
Efeitos	0,089	-0,306	-0,018	-0,317	-0,862	-0,949	-0,603	1,77
								Média

As variáveis  $V_{MAXCAT}$ ,  $P$ ,  $T_R$ ,  $\epsilon_P$ ,  $T$  e  $R$  atingiram seus limites extremos otimizando a função objetivo e o mesmo aconteceu com  $T$  e  $R$ , porém atingindo seus respectivos limites inferiores, portanto elas serão descartadas nas próximas etapas da otimização.  $V_{MAXGLO}$  é a única variável que possibilita a melhoria da função objetivo; mas existe também possibilidade para  $P$ . Pelos valores dos efeitos pode-se concluir que as variáveis que tiveram influência na otimização do processo foram por ordem de importância  $\epsilon_P$ ,  $T_R$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $V_{MAXCAT}$ ,  $V_{MAXGLO}$  e  $P$ .

## 2ª Etapa da otimização: subrotina DBCPOL tendo como variável $V_{MAXGLO}$ e $P$

Resultado:

Iterações = 31

Função objetivo = 1,40

$V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$P = 1862,101 \text{ kPa}$

Detalhes dos valores que compõem a função objetivo

Função objetivo	0,377
-----------------	-------

FDGLO	0,144
FDCAT	0,177
4x(1-CONVER)	0,551x10 <sup>-1</sup>
CONVER	0,986

### VII.3.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1M

Os parâmetros que dão o valor mínimo para a função objetivo (Função objetivo= 0,377), são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 1862,101 \text{ kPa ( 18,382 atm)}$$

$$\text{Temperatura} = 293 \text{ K (20°C)}$$

$$\text{Tempo de residência} = 72 \times 10^3 \text{ s (20 h)}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m (0,5 mm)}$$

### VII.4 OTIMIZAÇÃO PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5M

Tempo limite de simulação = 350 h, em razão de simulações prévias que indicaram ser esse o valor aproximado do fim do intervalo com maior conversão do processo para concentração de glicose 0,5M na alimentação.

**1ª Etapa da otimização: Planejamento fatorial 2<sup>7-3</sup> com  $V_{\text{MAXGLO}}$ ,  $V_{\text{MAXCAT}}$ , P, T,  $T_R$ ,  $\varepsilon_P$  e R**

Os níveis – e + para as variáveis do processo são:

**Tabela 12- Nível (+) e nível (-) para variáveis da 1ª iteração : processo com concentração de glicose na alimentação de 0,5M**

Variáveis	Nível -	Nível +
$V_{MAXGLO} \text{ (moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	0,05	0,10
$V_{MAXCAT} \text{ (moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	2,5	3,0
P (kPa)	1519,5	2026,0
T (K)	298,0	293,0
$T_R \text{ (s)}$	$54 \times 10^3$	$72 \times 10^3$
$\varepsilon_P$	0,15	0,20
R (m)	$1,0 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$

Resultados:

Simulação	$V_{MAXGLO}(1)$	$V_{MAXCAT}(2)$	Pressão(3)	T(4)	$T_R(123)$	$\varepsilon_P(234)$	R(134)	FOBJ
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3,16
2	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	2,20
3	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	0,862
4	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	1,28
5	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	0,809
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	2,10
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	2,61
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	1,82
9	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	1,49
10	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	0,918
11	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	0,968
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	2,53

13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	1,55
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	2,76
15	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	1,28
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,369
Efeitos	0,157	-0,410	-0,013	-0,372	-0,967	-1,06	-0,215	1,67
								Média

As variáveis  $V_{MAXCAT}$ ,  $P$ ,  $T_R$ ,  $\epsilon_P$ ,  $R$  e  $T$  contribuem para diminuir a função objetivo, atingindo seus extremos, assim elas devem ser descartadas nas próximas otimizações. As variáveis mais importantes na minimização da função objetivo são respectivamente  $\epsilon_P$ ,  $T_R$ ,  $T$ ,  $V_{MAXCAT}$  e  $P$ , conforme os valores dos efeitos da tabela acima.  $V_{MAXGLO}$  é a única variável que pode modificada para uma otimização mas  $P$  pode ter influência na função objetivo como no processo com concentração de 1M, portanto ela será incluída na próxima etapa de otimização.

## 2ª Etapa da otimização: uso da subrotina DBCPOL tendo $V_{MAXGLO}$ e $P$ como variáveis

As outras variáveis conservam os valores fixados nas otimizações anteriores.

Resultado:

Iterações = 74

Função objetivo = 0,367

$V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$P = 1128,029 \text{ kPa}$

Detalhes dos valores que compõem a função objetivo

Função objetivo	0,367
FDGLO	0,145
FDCAT	0,178
$4x(1-CONVER)$	$0,439 \times 10^{-1}$
CONVER	0,982

#### VII.4.1 PARÂMETROS PARA VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO OBJETIVO PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5M

Os parâmetros que dão o valor mínimo para a função objetivo ( $F_{\text{objetivo}} = 0,367$ ), são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 1128,029 \text{ kPa } (11,135 \text{ atm})$$

$$\text{Temperatura} = 293 \text{ K } (20^{\circ}\text{C})$$

$$\text{Tempo de residência} = 72 \times 10^3 \text{ s } (20 \text{ h})$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m } (0,5 \text{ mm})$$

#### VII.5 CONCLUSÕES GERAIS PARA OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PARA CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M; 1,5M; 1M E 0,5M

A função objetivo atinge o seu valor mínimo para as diferentes concentrações de glicose na alimentação, quando os parâmetros estudados atingem os seguintes valores:

- $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  para concentração de glicose na alimentação de 2 M; 1,5M; 1M e 0,5M

- $V_{\text{MAXCAT}} = 3 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  para concentração de glicose na alimentação de 2 M; 1,5M; 1M e 0,5M

- Pressão = 2026,0 kPa (20 atm) para concentração de glicose na alimentação de 2 M e 1,5M

Pressão = 1862,101 kPa (18,382 atm) para concentração de glicose na alimentação de 1M

Pressão = 1128,029 kPa ( 11,135 atm) para concentração de glicose na alimentação de 0,5M

- Temperatura = 20°C para concentrações de glicose na alimentação de 2 M; 1,5M; 1M e 0,5M

- Tempo de residência = 20 h para concentrações de glicose na alimentação de 2M; 1,5M; 1M e 0,5M

- Fração de sólidos no reator = 0,20 para concentrações de glicose na alimentação de 2 M; 1,5M; 1M e 0,5M

- Raio da partícula = 0,5mm para concentrações de glicose na alimentação de 2M; 1,5M; 1M e 0,5M



# VIII. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS COM AS VARIÁVEIS OTIMIZADAS COM CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M, 1,5M, 1M E 0,5M

Para comparar essas quatro simulações foram calculadas a produtividade volumétrica média, a concentração média do ácido glucônico no reator, a concentração média de  $H_2O_2$  na partícula, o fator de eficácia (“effectiveness factor”) médio da glicose-oxidase e a conversão média da glicose. Essas determinações foram feitas em trechos para alta conversão de glicose (maior concentração de ácido glucônico) e tempo de processamento maior do que 20 h ; dessa maneira fica assegurada que as concentrações da glicose e do ácido glucônico fiquem, aproximadamente, constantes e que as produtividades calculadas não sejam influenciadas pelas rápidas mudanças das concentrações das referidas substâncias.

Tempo inicial – tempo maior ou igual do que 20 h e alta conversão de glicose

Tempo final - tempo quando a conversão começa a diminuir

Intervalo de tempo= tempo final – tempo inicial

Conversão<sub>i</sub> =  $(G_0 - G_i)/G_0$

Produtividade volumétrica<sub>i</sub> =  $(G_0 - G_i) / T_{R1} \cdot \varepsilon_L$  (moles de ác.glucônico produzido / (litro do reator .h))

$$Produtividade\ volumétrica\ média = \frac{\int_{T_{inicial}}^{T_{final}} prod.volumétrica_i .dt}{T_{final} - T_{inicial}}$$

$$Concentração\ média\ de\ ác.gluc. = \frac{\int_{T_{inicial}}^{T_{final}} P_i .dt}{T_{final} - T_{inicial}}$$

$$concentração\ média\ de\ H_2O_2 = \frac{\int_{T_{inicial}}^{T_{final}} H_2O_2_i .dt}{T_{final} - T_{inicial}}$$

$$(fator\ de\ eficácia\ da\ glicose - oxidase)_i = \frac{\text{consumo da glicose no reator}}{\text{consumo da glicose pela glicose-oxidase}} = fe_i$$

$$\text{consumo da glicose no reator} = \frac{(G_0 - G_i) \cdot \varepsilon_L}{T_{R2}}$$

$$\text{consumo da glicose pela glicose-oxidase} = \frac{(V_{MAXGLO})_i \cdot G_{iS} \cdot O_{2i} \cdot \varepsilon_P}{G_{iS} \cdot O_{2iS} + K_G \cdot O_{2iS} + K_O \cdot G_{iS}}$$

$$\text{fator de eficácia médio da glicose-oxidase} = \frac{\int_{T_{inicial}}^{T_{final}} fe_i \cdot dt}{T_{final} - T_{inicial}}$$

$$\text{conversão média da glicose} = \frac{\int_{T_{inicial}}^{T_{final}} conversão_i \cdot dt}{T_{final} - T_{inicial}}$$

As integrais foram calculadas pelo método de Simpson.

$G_0$  – concentração da glicose na alimentação (moles/L)

$G_i$  – concentração de glicose no reator (moles/L)

$G_{iS}$  – concentração de glicose na superfície da partícula (moles/L)

$P_i$  – concentração do ácido glucônico no reator (moles/L)

$O_{2iS}$  – concentração de  $O_2$  dissolvido na superfície da partícula (moles/L)

$H_2O_{2i}$  – concentração de  $H_2O_2$  no interior da partícula

$\varepsilon_L$  – fração volumétrica de solução no reator

$\varepsilon_P$  – fração volumétrica de partículas no reator

$T_{R1}$  – tempo de residência da alimentação no reator (h)

$T_{R2}$  – tempo de residência da alimentação no reator (s)

$(V_{MAXGLO})_i$  – valor médio de  $V_{MAXGLO}$  (moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

$K_G$  – constante cinética da glicose-oxidase (moles/L)

$K_O$  – constante cinética da glicose-oxidase (moles/L)

### **VIII.1 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M**

As variáveis otimizadas no capítulo VII e que foram utilizadas são:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,10 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 2026,0 \text{ kPa (20 atm)}$$

$$\text{Temperatura} = 293 \text{ K (20°C)}$$

$$\text{Tempo de residência} = 72 \times 10^3 \text{ s (20 h)}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m (0,5 mm)}$$

A simulação foi realizada com 15 elementos finitos na partícula, normalmente o número de elementos utilizados era de 10, mas devido a problemas com a rápida destruição das enzimas foi necessário esse aumento. Assim havia 60 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR

Cálculos:

$$\text{Tempo inicial} = 69 \text{ h}$$

Tempo final=90 h

Intervalo de tempo = 90-69=21 h

Produtividade volumétrica média=  $7,03 \times 10^{-02}$  moles ácido glucônico /(litro do reator.h)

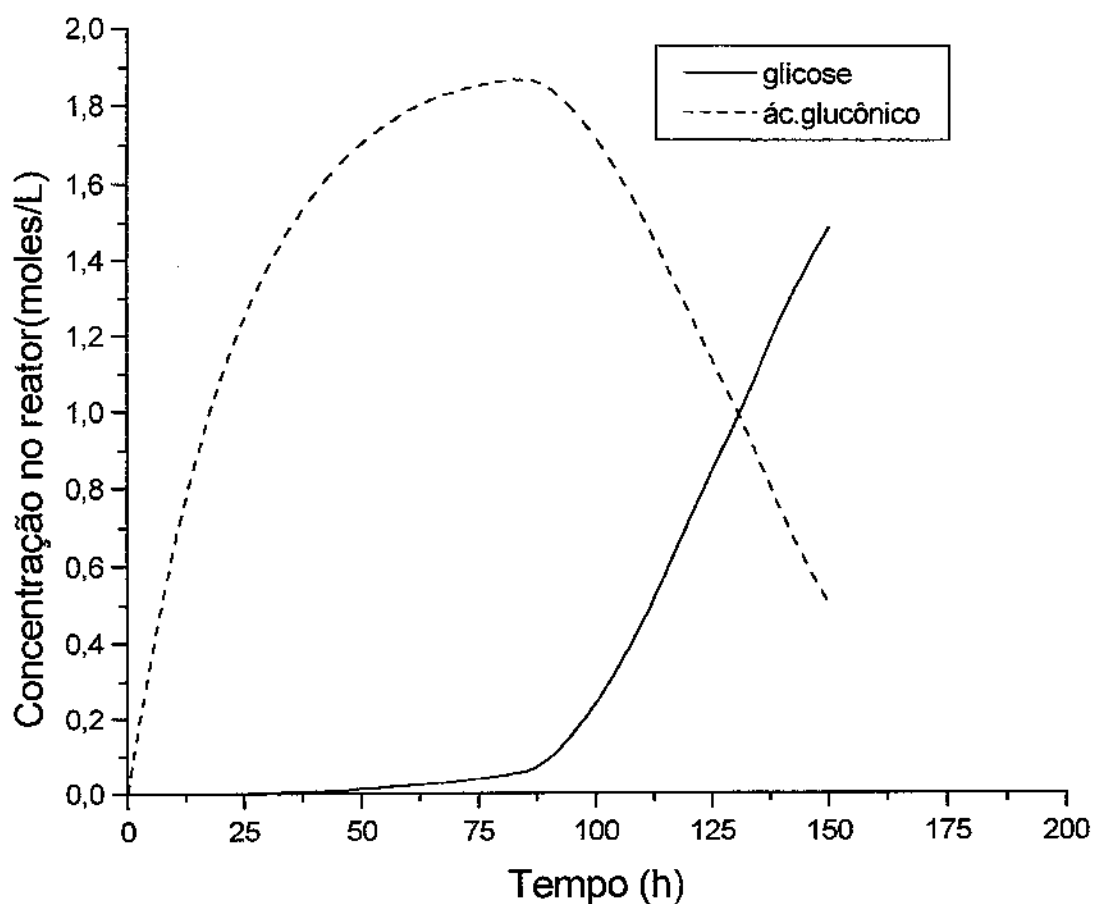
Concentração média de ácido glucônico no reator = 1,86 moles/L

Concentração média de  $H_2O_2$  na partícula=  $3,20 \times 10^{-03}$  moles/L

Fator de eficácia médio da glicose-oxidase =  $2,66 \times 10^{-3}$

Conversão média da glicose = 0,98

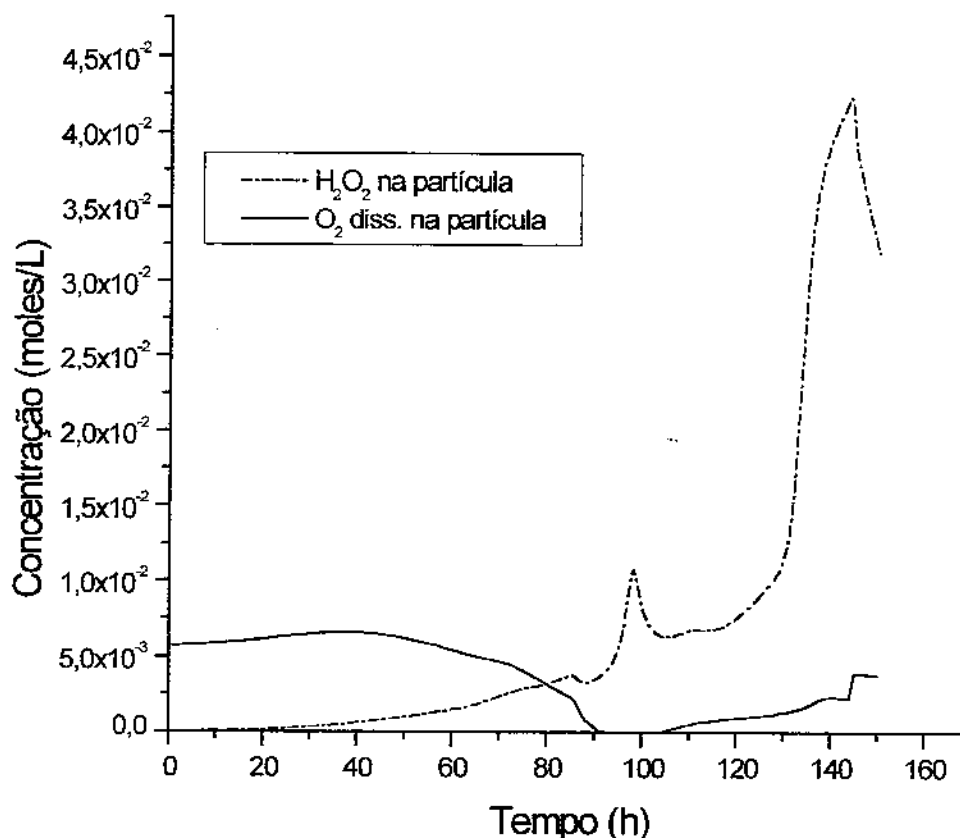
A seguir são apresentadas figuras de parâmetros calculados na simulação, em função do tempo e do raio adimensional ( $r/R$ ).



**Figura 14 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2 M :  
concentração de glicose e ác.glucônico versus tempo**

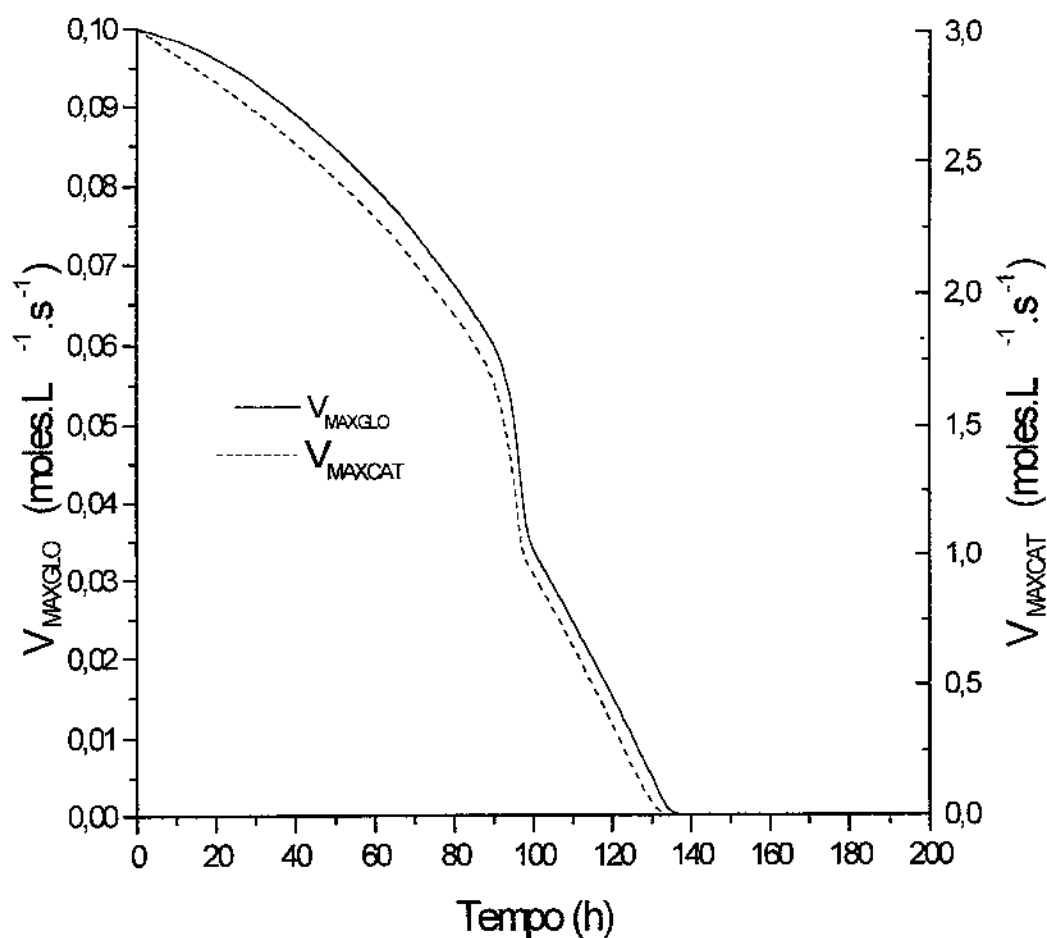
A figura 14 mostra as concentrações da glicose e do ácido glucônico em função do tempo de processamento no reator. O tempo útil do processamento com alta conversão é de 21 h, tempo curto para um processo com enzimas imobilizadas que exige insumos e método

de imobilização que oneram o processo. Este fato torna o processo com concentração de glicose de 2M na alimentação anti econômico.



**Figura 15 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2 M : concentração de  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  médio na partícula versus tempo**

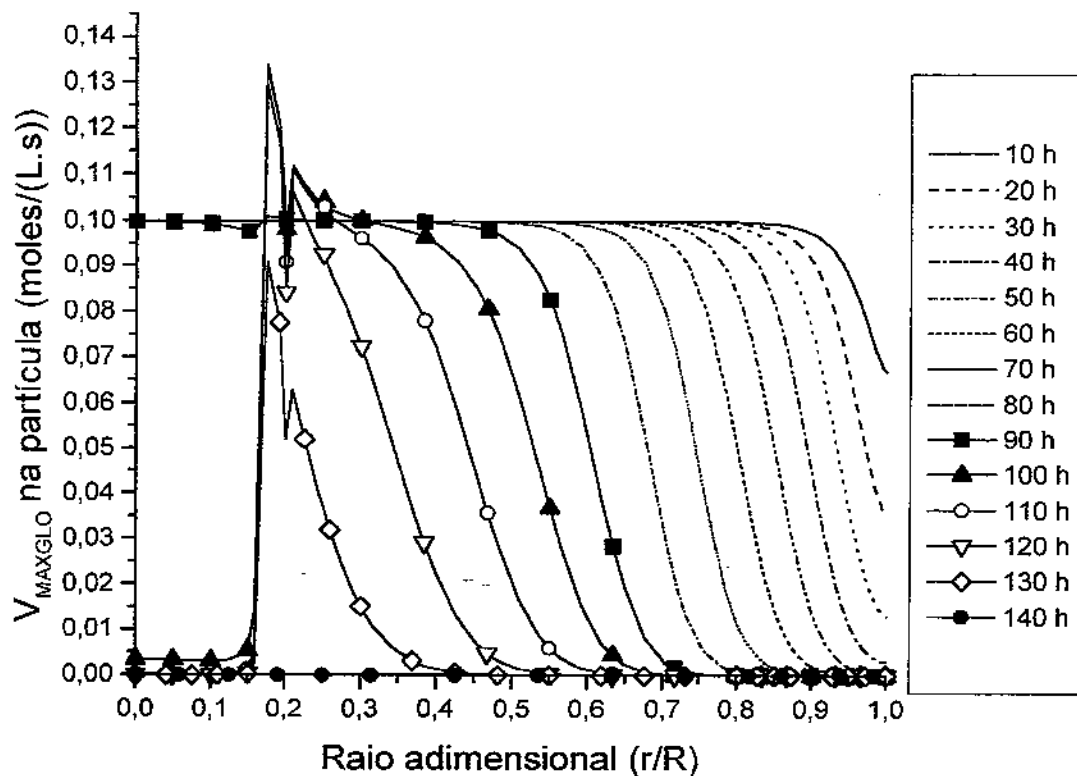
A figura 15 mostra as concentrações médias do  $O_2$  dissolvido e do  $H_2O_2$  na partícula em função do tempo. Houve um repentino aumento da concentração média de  $H_2O_2$ , perto de 100 h de processamento, que provocou uma perda substancial das enzimas. Mais detalhes podem ser vistos nas figuras 16 e 17. Isso foi provocado por um rápido aumento de  $H_2O_2$  no centro da partícula, pode-se notar também a diminuição de  $O_2$  dissolvido no mesmo tempo. A alta concentração de  $H_2O_2$  para 140 h de processamento é devido ao desaparecimento da catalase e pela ação residual da glicose-oxidase.



**Figura 16 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M :  
 $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula versus tempo**

A figura 16 mostra  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula em função do tempo. As 2 curvas se assemelham, mas a curva de  $V_{MAXCAT}$  está sempre abaixo de  $V_{MAXGLO}$  indicando que aquela é mais sensível ao ataque do  $H_2O_2$ . Nota-se que a catalase acaba antes da glicose-oxidase; isso provoca uma alta concentração de  $H_2O_2$  conforme pode ser visto na

figura 15, para tempo de processamento de 140 h. Para 90 h ainda temos 60% de glicose-oxidase e 55,4% de catalase ainda ativas.

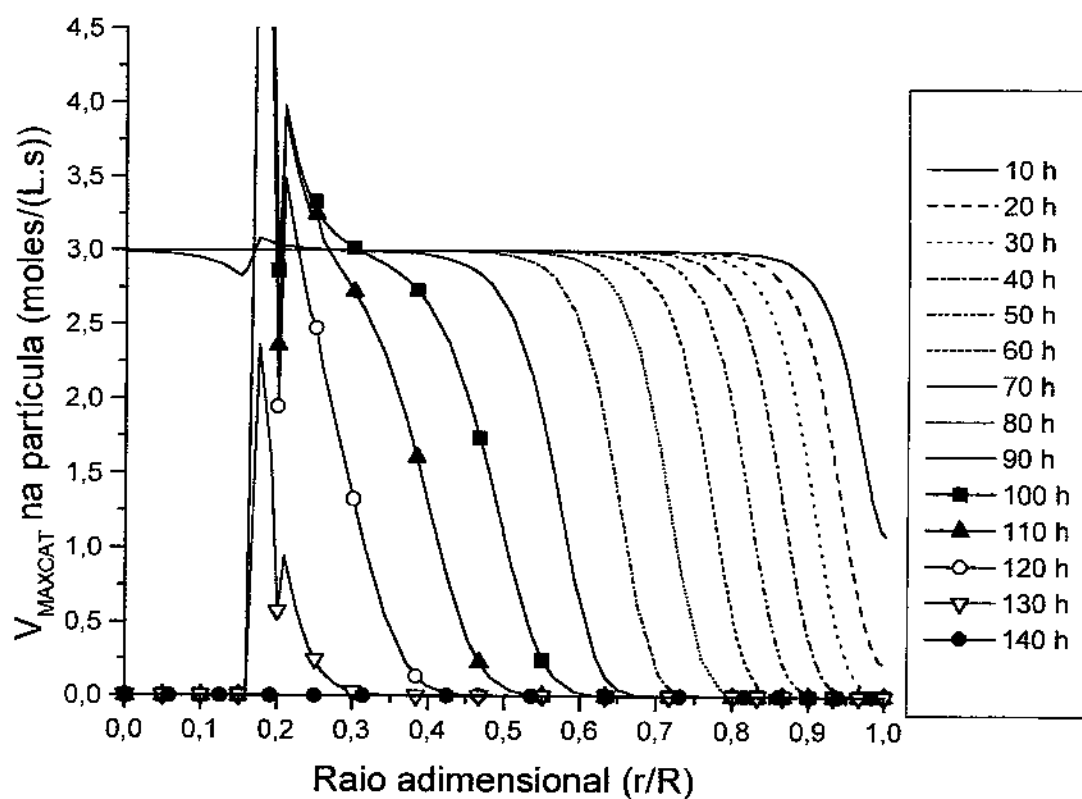


**Figura 17 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M :  
 $V_{MAXGLO}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 17 mostra  $V_{MAXGLO}$  (atividade da glicose-oxidase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura. O valor de  $V_{MAXGLO}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. A figura 17 indica que há uma degradação contínua da glicose-oxidase durante o processo. A glicose penetra na partícula e encontra camada da enzima, reage com formação de ácido glucônico



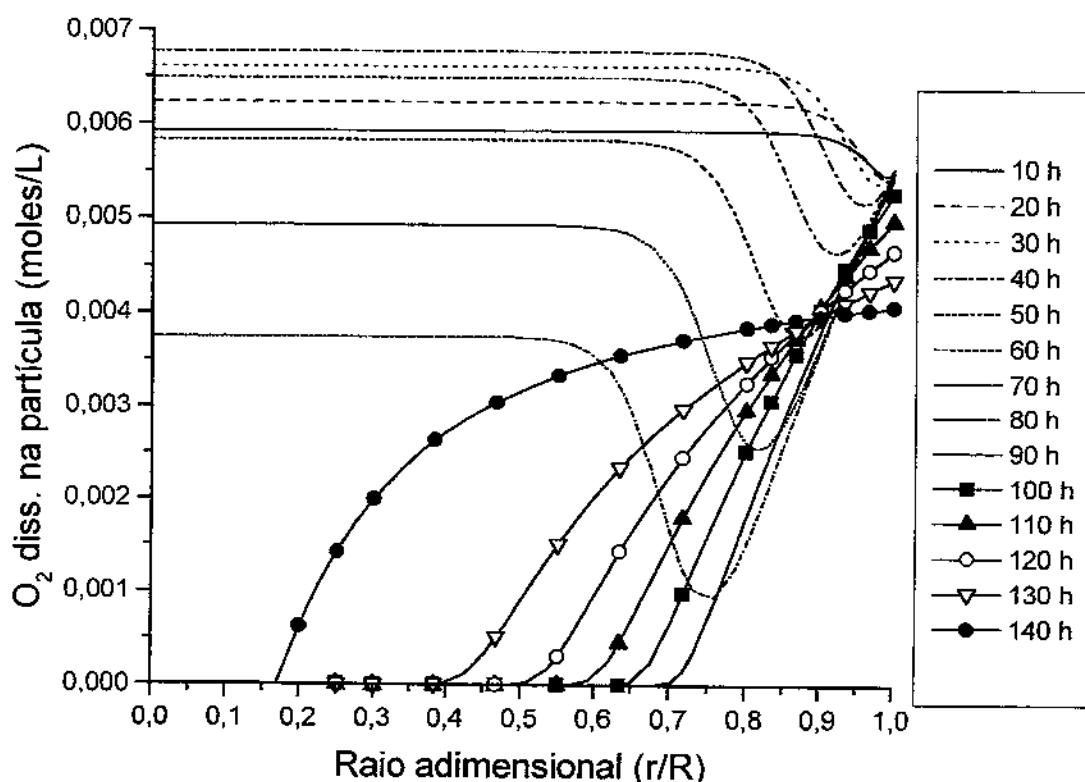
e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , consumindo  $\text{O}_2$  dissolvido no interior da partícula. A região onde a reação acontece é pequena, quando comparada com a partícula. Essa região pode ser visualizada pelo exame da figura 19, onde o ponto de concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido mínimo indica a existência de grande consumo de  $\text{O}_2$  e conseqüentemente ação acentuada da glicose-oxidase. O pequeno valor do fator de eficácia médio ( $0,2656035 \times 10^{-2}$ ) da enzima também corrobora este fato. A região onde a enzima atua está contida à esquerda do perfil correspondente. Entre 90h e 100h há uma repentina degradação da enzima no interior da partícula; isso é causado pelo acúmulo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no centro (ver figura 20). Numericamente a brusca variação em torno de  $r/R = 0,2$  resultou em oscilações dos valores de  $V_{\text{MAXGLO}}$  apesar da adoção de 60 pontos na partícula e 15 pontos em torno do ponto assinalado.



**Figura 18 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M :  
 $V_{MAXCAT}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 18 mostra  $V_{MAXCAT}$  (atividade da catalase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura; o valor de  $V_{MAXCAT}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. A catalase se degrada continuamente com o tempo. Nota-se que o perfil da enzima está mais deslocado na direção do centro da partícula em relação ao perfil da glicose-oxidase para o mesmo

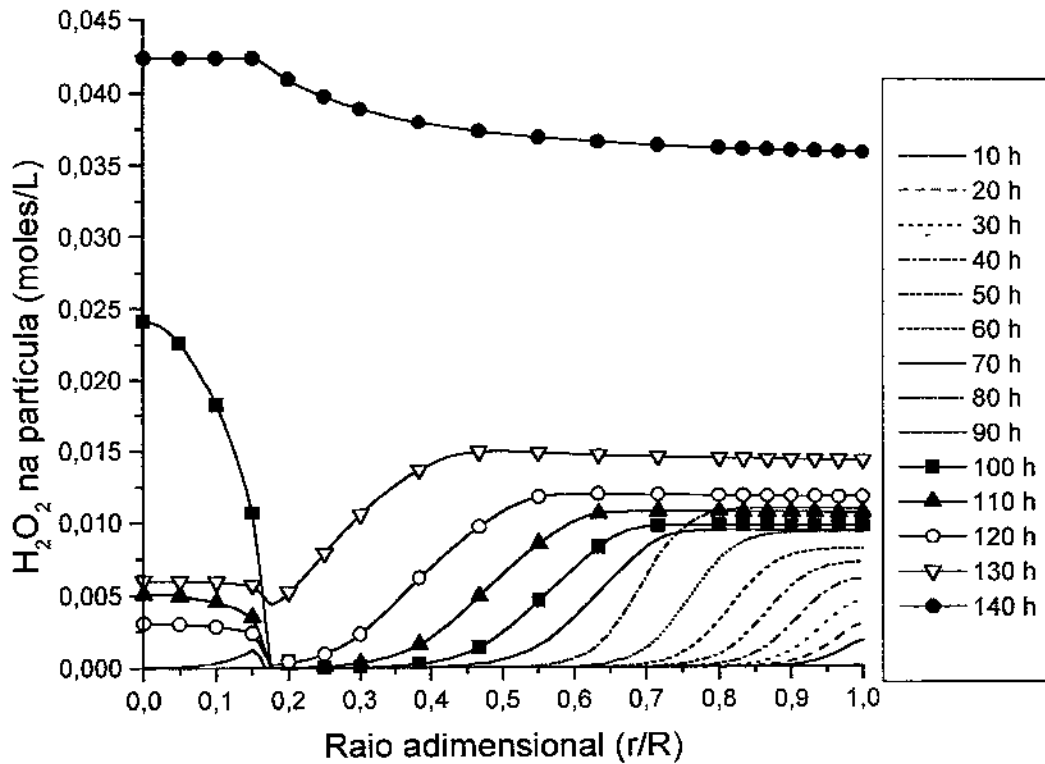
tempo de processamento. Isso acontece porque a catalase é mais sensível à degradação pelo  $H_2O_2$  do que a glicose-oxidase. A região onde a enzima atua é aquela à esquerda do perfil englobando todo o interior da partícula. A súbita degradação que ocorre entre 90h e 100h é devido ao aparecimento de  $H_2O_2$  no meio da partícula. Essa brusca variação provoca oscilações no cálculo de  $V_{MAXCAT}$ .



**Figura 19 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M :  $O_2$  dissolvido na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 19 mostra concentração de  $O_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $O_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. No início há um aumento na concentração do  $O_2$  dissolvido até 40 h de processamento, depois começa formação de perfis com pontos de concentração mínima de  $O_2$  dissolvido; esses perfis se movem para o interior da partícula continuamente. O perfil muda radicalmente depois de 90h, a concentração do  $O_2$  no interior diminui muito devido à degradação da catalase e o  $O_2$  só aparece pela difusão do  $O_2$  externo presente no reator. O  $O_2$  formado à esquerda dos

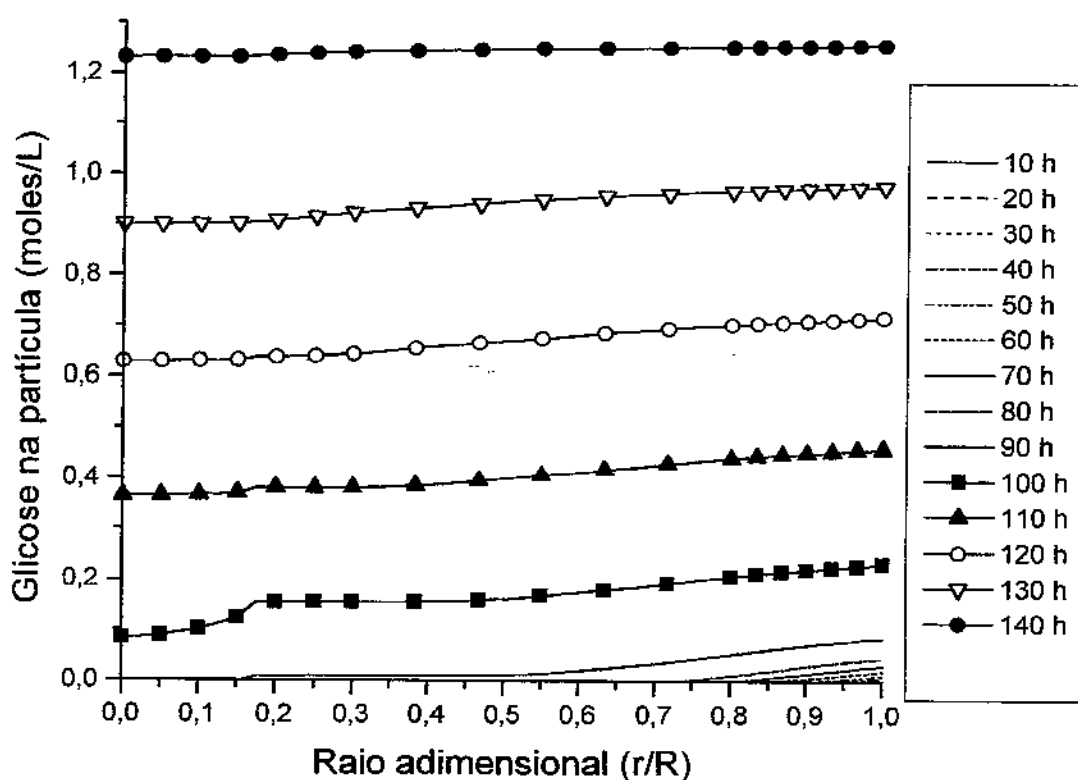
perfis com ponto mínimo é o resultado daquele produzido pela catalase e aquele consumido pela glicose-oxidase. Pode-se portanto apreciar a importância primordial da catalase no processo: destruindo o  $H_2O_2$  e recuperando  $O_2$  para reação da glicose-oxidase.



**Figura 20 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M:  $H_2O_2$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 20 mostra concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $H_2O_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. O  $H_2O_2$  é produzido pela glicose-oxidase na formação do ácido glucônico, ao mesmo tempo aquele é

degradado pela catalase produzindo  $O_2$  e  $H_2O$ . A medida que a catalase vai sendo destruída pelo  $H_2O_2$  o perfil de concentração avança para o interior da partícula. Entre 90h e 100h de processamento ocorre um súbito aumento de  $H_2O_2$  no meio da partícula, causado pela penetração da glicose ( figura 21) no centro da partícula. Nota-se que perto do raio adimensional 0,2 há um ponto mínimo de  $H_2O_2$ , devido à presença residual da catalase nesse ponto.



**Figura 21 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M:  
Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 21 mostra concentração de glicose na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo corres-

pondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração da glicose em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. As concentrações de glicose no interior da partícula, durante o tempo de processamento com alta conversão de glicose para ácido glucônico, são baixas. Pode-se verificar pelos tempos de processamento de 70h e 80h que a concentração de glicose se anula junto ao começo da respectiva curva da glicose-oxidase (figura 17). Mas a curva da glicose para 90h não se comporta da mesma maneira; ela se estende até  $r/R=0,15$  bem no interior da respectiva curva da glicose-oxidase, indicando uma ruptura na camada da enzima. Esse fato é provocado pela baixa concentração de  $O_2$  dissolvido que diminui a atividade da glicose-oxidase permitindo uma penetração maior da glicose.

O processo dura 140 horas, conforme a figura 16 que indica a concentração média das enzimas na partícula com o tempo, embora o rendimento do processo já esteja baixo a partir das 100 horas de processamento, conforme pode-se verificar pela figura 14.

A catalase é destruída mais rapidamente do que a glicose-oxidase, conforme figura 16; isso explica o repentino aumento de  $H_2O_2$  no fim do processamento (figura 15). A glicose é transformada em ácido glucônico e  $H_2O_2$ , sendo que esta última não é convertida porque a catalase já está totalmente desativada.

As figuras 17 e 18 nos mostram que as enzimas estão sendo destruídas com o tempo, formando uma superfície aproximadamente esférica, cujo raio diminui paulatinamente. A região de maior atividade da glicose-oxidase pode ser verificada pela análise da figura 19 que fornece o perfil de concentração do  $O_2$  dissolvido no interior da partícula com o tempo. Essa região se encontra no ponto onde a concentração de  $O_2$  dissolvido é mínima.

Além dessa superfície esférica reativa pode-se notar que as concentrações da glicose e do  $H_2O_2$  se anulam, conforme as figuras 20 e 21. A glicose é consumida na superfície e o

$\text{H}_2\text{O}_2$  é decomposto pela catalase . No interior da partícula há uma concentração constante de  $\text{O}_2$  dissolvido produzido pela ação da catalase .

A concentração média de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no interior das partículas é maior do que nas outras simulações provocando destruição mais rápida das enzimas. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  depende da concentração de glicose na alimentação, quanto maior o valor desta maior vai ser o valor de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A existência de uma superfície onde a glicose é consumida completamente, indica que a glicose-oxidase envolvida na reação é aquela presente na superfície e a maior parte da enzima, no interior da partícula, não participa da reação. Esse fato pode ser numericamente comprovado pelo baixo valor do fator de eficácia médio da glicose-oxidase . A velocidade de reação da glicose é maior do que a velocidade de difusão da mesma.

Existem 2 fases distintas na ação da glicose-oxidase na partícula; na primeira a enzima age nas vizinhanças do ponto mínimo do  $\text{O}_2$  dissolvido, sendo utilizada apenas uma pequena porção da mesma; este fato fica evidente pelo baixo valor do fator de eficácia médio da glicose-oxidase. Esta fase vai desde o início do processo até um tempo entre 80 h e 90 h; depois se inicia a segunda fase caracterizada pela concentração nula de  $\text{O}_2$  dissolvido nas proximidades do centro da partícula. Essa baixa concentração diminui a atividade da glicose-oxidase causando uma penetração da glicose até o interior da partícula e provocando aparecimento do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio da mesma. Esse último fato provoca rápida degradação das 2 enzimas no centro da partícula.

O tempo de processamento é controlado pela catalase. Quando esta é reduzida para aproximadamente 50% da atividade original, a enzima não consegue degradar todo o  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzido e recuperar o  $\text{O}_2$  ; esse fato diminui a atividade da glicose-oxidase com as conseqüências relatadas anteriormente. A região onde a catalase age é toda aquela à esquerda do perfil de concentração.



## **VIII.2 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5 M**

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,10 \times 10^{-1} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 2026,0 \text{ kPa (20 atm)}$$

$$\text{Temperatura} = 293 \text{ K (20°C)}$$

$$\text{Tempo de residência} = 72 \times 10^3 \text{ s (20 h)}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m (0,5 mm)}$$

A simulação foi realizada com 10 elementos finitos na partícula, assim havia 40 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR

Cálculos:

$$\text{Tempo inicial} = 80 \text{ h}$$

$$\text{Tempo final} = 125 \text{ h}$$

$$\text{Intervalo de tempo} = 125 - 80 = 45 \text{ h}$$

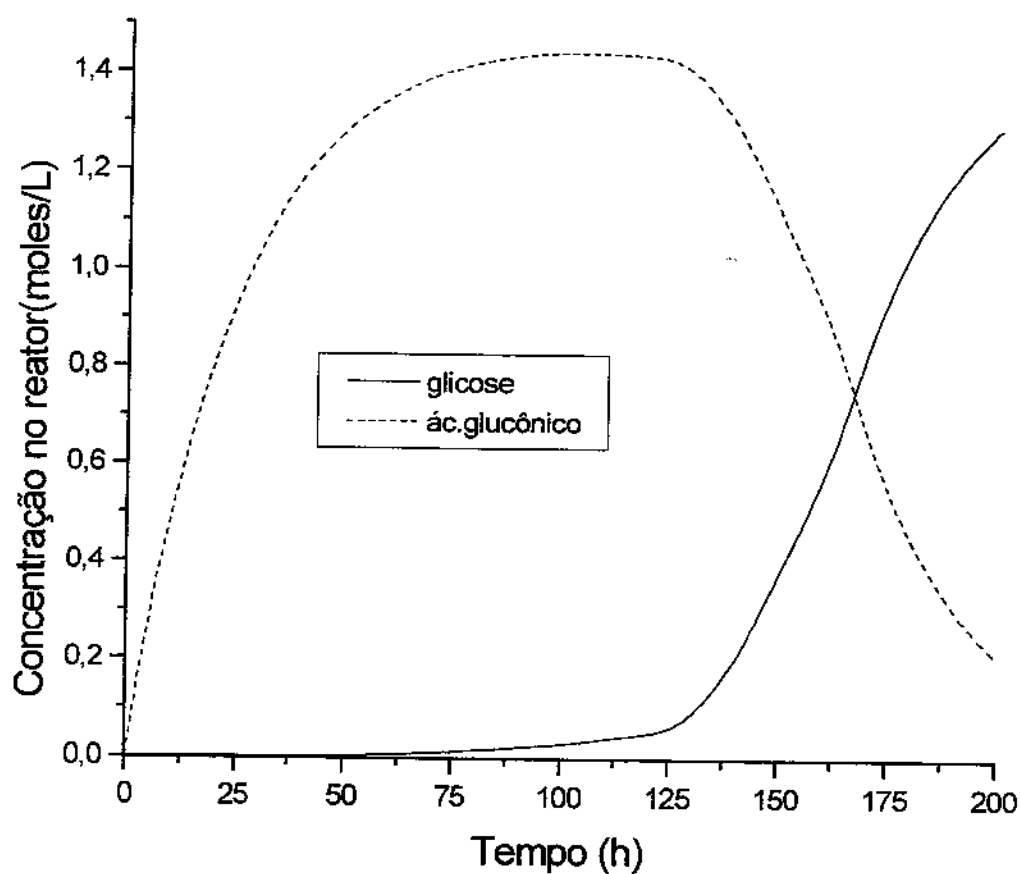
Produtividade volumétrica média=  $0,5280422 \times 10^{-1}$  moles ácido glucônico /(litro do reator.h)

Concentração média de ácido glucônico = 1,435921 moles /L

Concentração média de  $H_2O_2$  na partícula=  $0,2511090 \times 10^{-2}$  moles/L

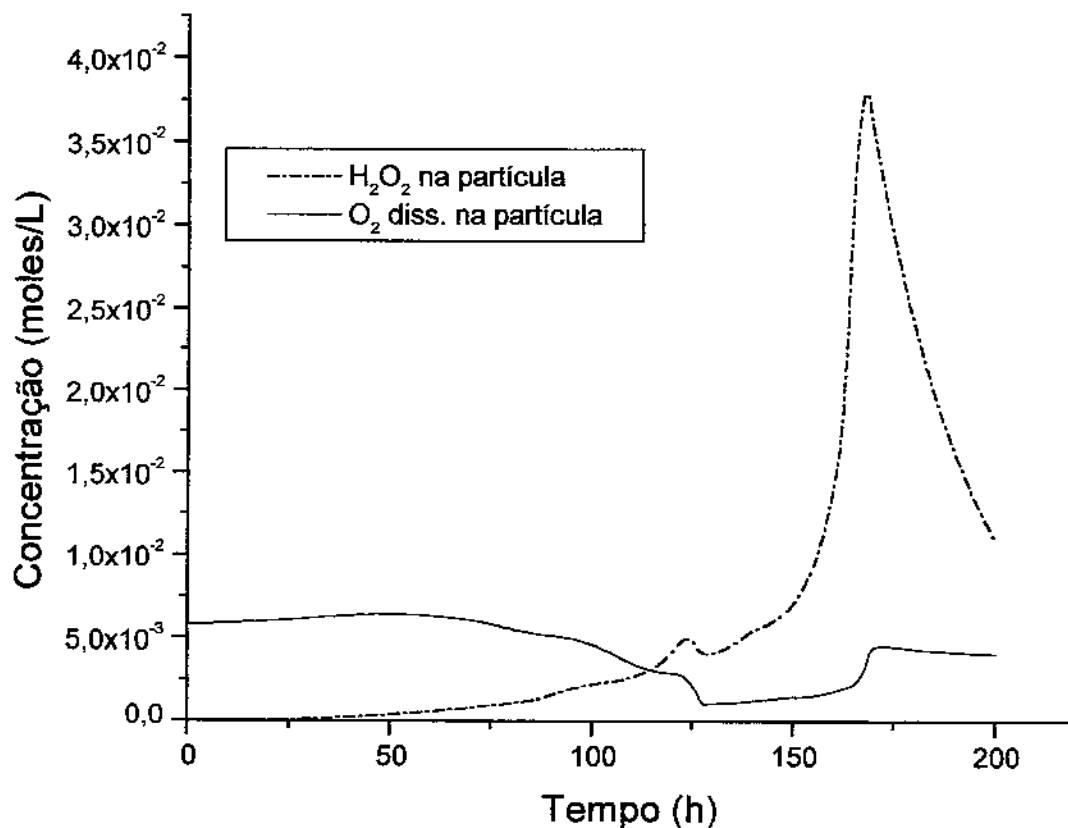
Fator de eficácia médio da glicose-oxidase =  $0,2476618 \times 10^{-2}$

Conversão média da glicose = 0,9778561



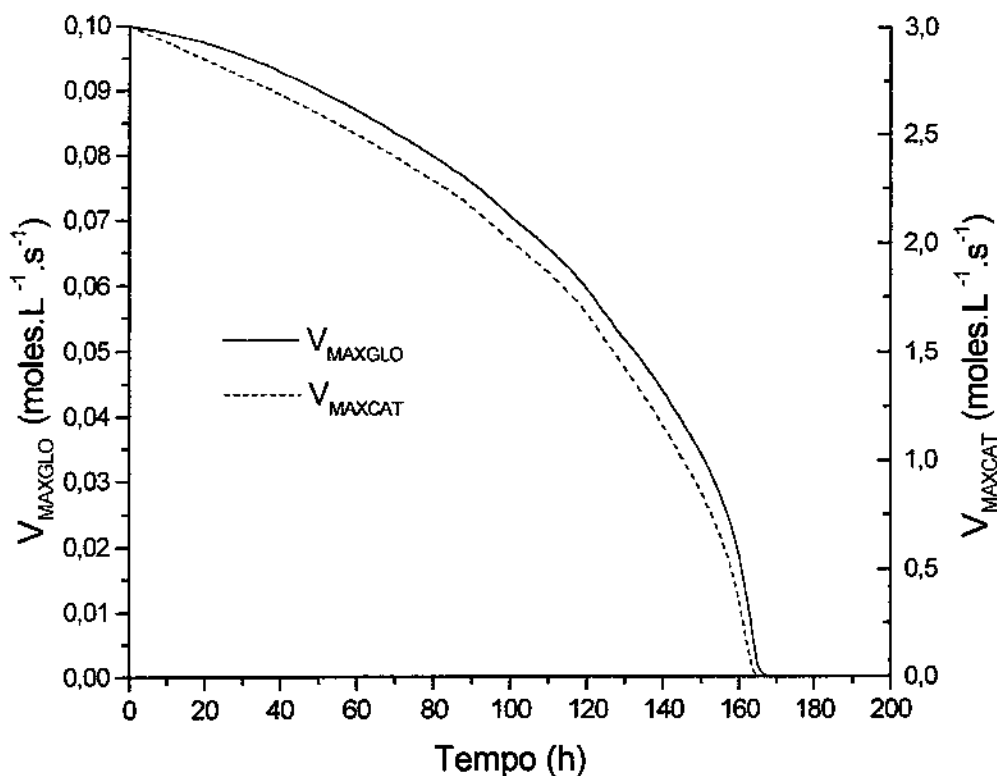
**Figura 22 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5 M :  
concentração de glicose e ácido glucônico no reator versus tempo**

A figura 22 representa as concentrações do glicose e ácido glucônico no reator em função do tempo de processamento. O tempo útil de processamento, aquele com alta conversão é de 45h, demasiado curto em razão do alto custo para produzir e operar um sistema com enzimas imobilizadas. Nesse caso o processo pode ser economicamente inviável, embora o tempo de processamento seja maior do que o processo com concentração na alimentação de glicose de 2M. O maior tempo de processamento é devido à menor concentração de glicose na alimentação e conseqüentemente menor concentração média de  $H_2O_2$  na partícula.



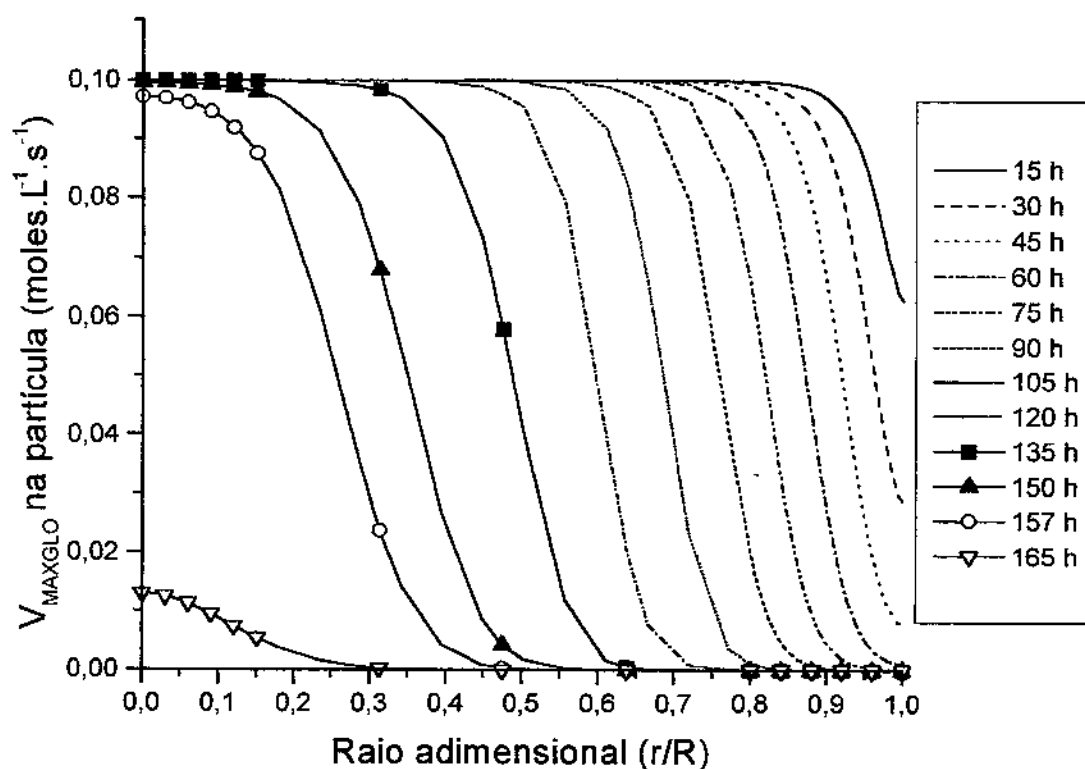
**Figura 23 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5 M : concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$  médio na partícula versus tempo**

A figura 23 mostra as concentrações média de  $\text{O}_2$  dissolvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na partícula. Essa figura revela um pico na concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para 125 h de processamento quando se inicia a rápida degradação das enzimas e diminuição do  $\text{O}_2$  dissolvido; tudo isso é causado pela contínua degradação da catalase. O pico máximo atingido quando  $t=168\text{h}$  e concentração  $3,8 \times 10^{-2}$  moles/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é devido à ação da glicose-oxidase residual e ausência completa da catalase.



**Figura 24 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M :  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula versus tempo**

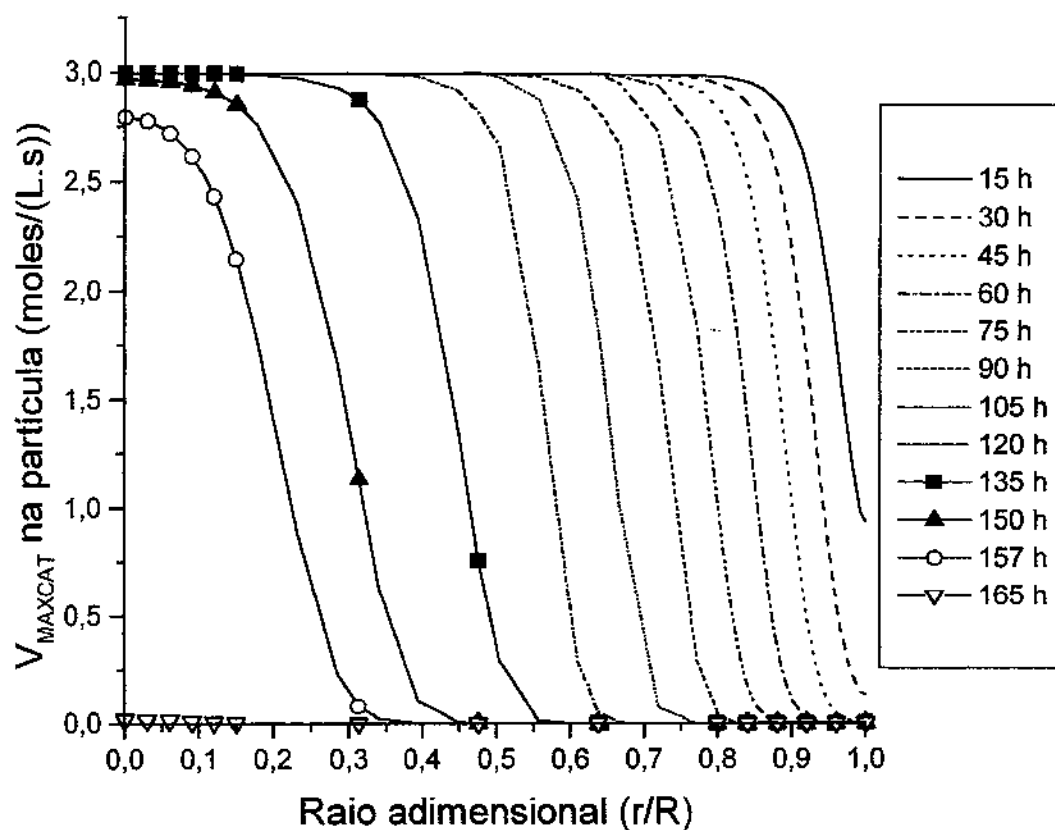
A figura 24 mostra  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula em função do tempo. Nesta figura pode-se verificar que também a catalase se degrada mais rapidamente do que a glicose-oxidase. A conversão começa a diminuir depois de 125 h de processamento quando a glicose-oxidase tem 55,5% de enzima ainda ativa e a catalase 51,5%. A rápida degradação pode ser explicada pelo aumento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na partícula e pela baixa atividade da glicose-oxidase em razão da diminuição da concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido.



**Figura 25 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M :  $V_{MAXGLO}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

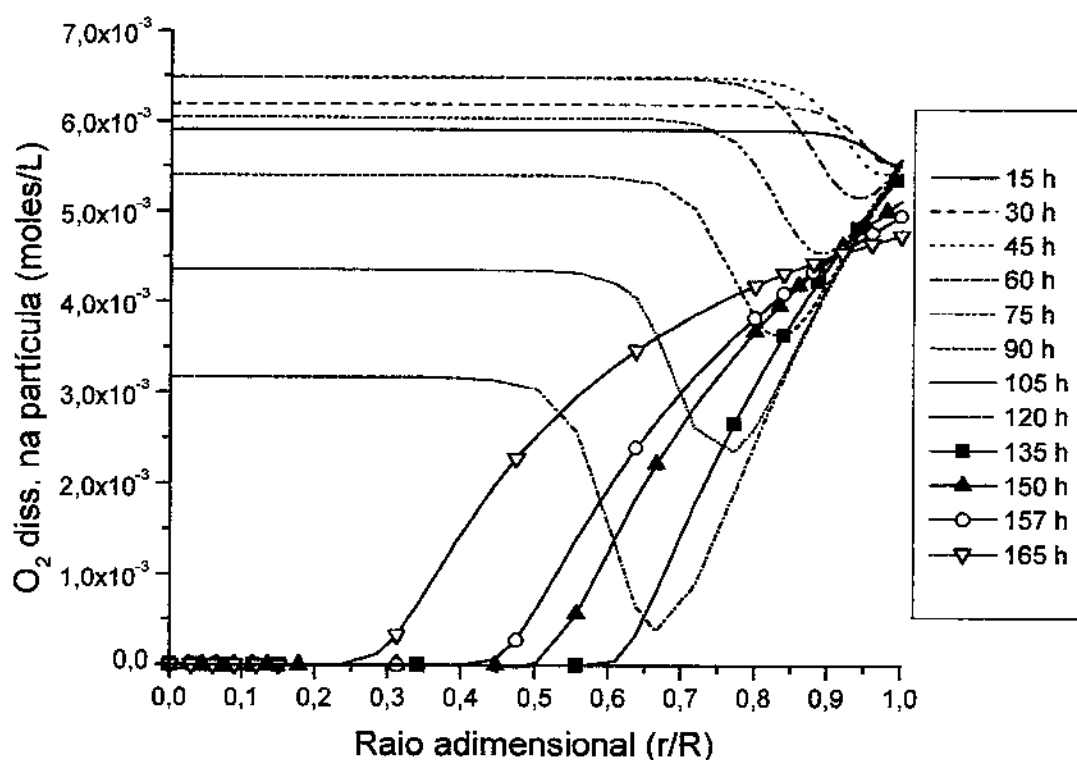
A figura 25 mostra  $V_{MAXGLO}$  (atividade da glicose-oxidase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor de  $V_{MAXGLO}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. A figura 25 se assemelha ao caso do processamento com concentração de glicose na alimentação de 2M. As diferenças são o maior tempo de processamento e a degradação das enzimas na fase final do processamento que é rápida porém não tão abrupta. Os perfis apresentam também

as 2 fases distintas: a primeira com alta conversão de glicose e a segunda com baixa conversão e degradação rápida das enzimas. Essas 2 fases podem ser vistas na figura 27 ( $O_2$  dissolvido na partícula x raio adimensional x tempo); a primeira fase vai até 120 h e a segunda após esse tempo.



**Figura 26 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M :  $V_{MAXCAT}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 26 mostra  $V_{\text{MAXCAT}}$  (atividade da catalase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor de  $V_{\text{MAXCAT}}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. Depois de 120h de processamento começa uma rápida degradação das enzimas, isso é causado pela catalase que não consegue mais degradar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  que aumenta lentamente ao longo do processo. Depois de 120 h a quantidade de catalase presente no centro da partícula não é suficiente para reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  que é produzido no interior da partícula.

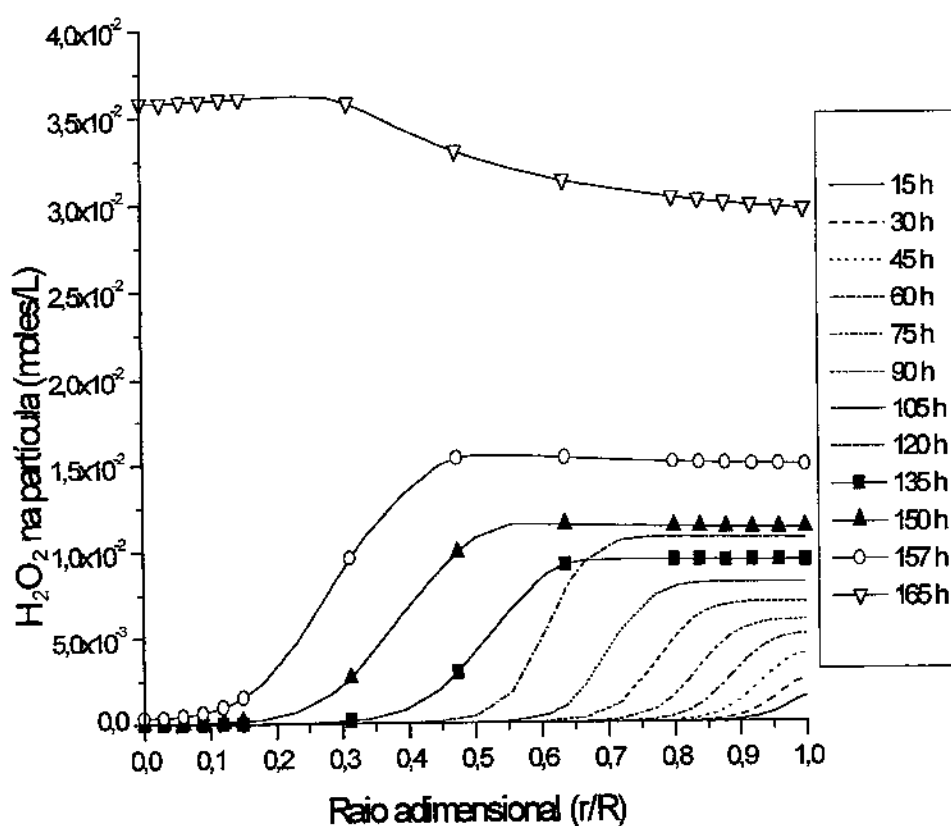


**Figura 27 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M :  $\text{O}_2$  dissolvido na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 27 mostra concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo corres-

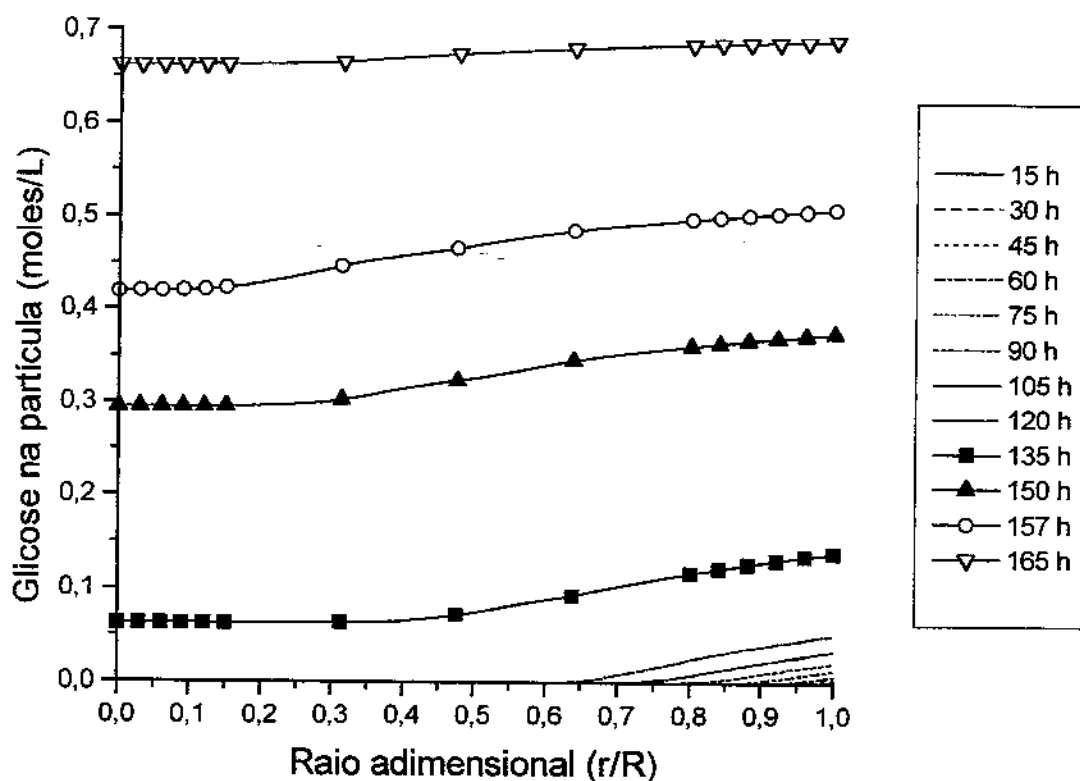


pondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $O_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. O perfil do  $O_2$  dissolvido muda depois de 120h, por causa da redução da quantidade de catalase confinada no centro da partícula e que não consegue degradar  $H_2O_2$  suficientemente para manter os níveis anteriores de  $O_2$  dissolvido. A taxa de produção do ácido glucônico é baixa apesar de haver quantidade considerável de glicose-oxidase. Lembrar que só a glicose-oxidase na forma oxidada é ativa. Depois de 120 h a reação da glicose-oxidase se estende até o centro da partícula.



**Figura 28 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M:  $H_2O_2$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 28 mostra concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $H_2O_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. O perfil de concentração do  $H_2O_2$  muda após 120 h, as curvas se aproximam mais do centro da partícula, a produção do  $H_2O_2$  se estende para todo interior da mesma. As curvas indicam aumento na concentração do  $H_2O_2$  causada pela degradação da catalase.



**Figura 29 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M :  
Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 29 mostra concentração de glicose na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração da glicose em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. Depois de 120 h de processamento há uma penetração da glicose até o meio da partícula, apesar da presença da glicose-oxidase esta não consegue consumir a glicose completamente como acontecia antes. Isto é devido à baixa concentração de  $O_2$  dissolvido que reduz a quantidade da glicose-oxidase na forma oxidada, a forma ativa da enzima.

De maneira geral o comportamento da simulação é semelhante ao da simulação com concentração de glicose na alimentação de 2M, mas como a concentração média de  $H_2O_2$  é menor durante o intervalo  $t_2-t_1$ , as taxas de destruição das enzimas são menores e o tempo de processamento é maior.

Até 120 h de processamento, pode-se verificar pela figura 27 a formação de uma superfície de reação da glicose-oxidase, nas proximidades do ponto mínimo de concentração do  $O_2$  dissolvido. Após esse tempo há uma penetração maior da glicose na partícula (figura 29), o perfil do  $O_2$  dissolvido se altera (figura 27). Tudo isso é acompanhado por um aumento na concentração de  $H_2O_2$ , conforme pode-se ver pelo pico formado após 120 h de processamento (figura 23). Começa então uma etapa de destruição muito rápida das enzimas, devido ao aumento da concentração de  $H_2O_2$  e destruição da catalase.

No tempo de processamento 125 h, cerca de 55,5% da glicose-oxidase e 51,5% da catalase ainda estão ativas, mas após esse tempo há uma rápida degradação das 2 enzimas, devido ao aumento de  $H_2O_2$ , conforme figura 23.

### **VIII.3 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1 M**

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 1862,101 \text{ kPa (18,382 atm)}$$

$$\text{Temperatura} = 293 \text{ K (20°C)}$$

$$\text{Tempo de residência} = 72 \times 10^3 \text{ s (20 h)}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m (0,5 mm)}$$

A simulação foi realizada com 10 elementos finitos na partícula, assim havia 40 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR

Cálculos:

$$\text{Tempo inicial} = 85 \text{ h}$$

$$\text{Tempo final} = 192 \text{ h}$$

$$\text{Intervalo de tempo} = 192 - 85 = 107 \text{ h}$$

$$\text{Produtividade volumétrica média} = 3,53 \times 10^{-02} \text{ moles ácido glucônico / (litro do reator.h)}$$

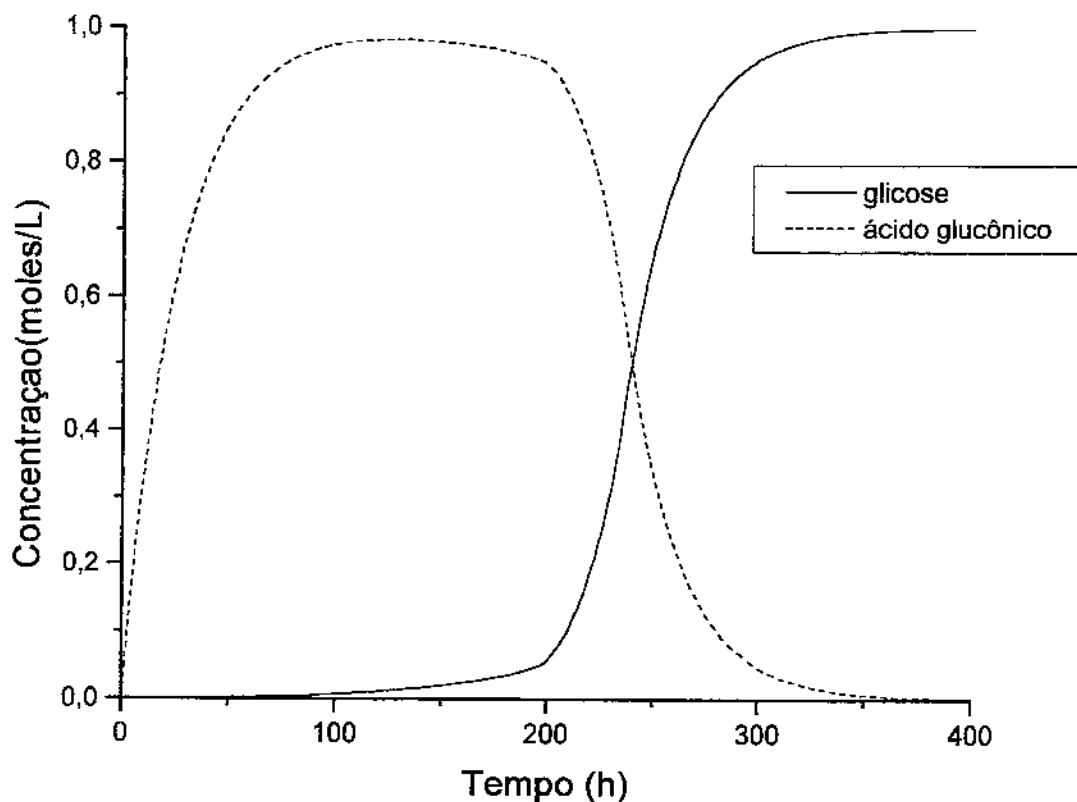
Concentração média de ácido glucônico =  $9,74 \times 10^{-01}$  moles/L

Concentração média de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na partícula =  $1,42 \times 10^{-03}$  moles/L

Fator de eficácia médio da glicose-oxidase =  $2,79 \times 10^{-03}$

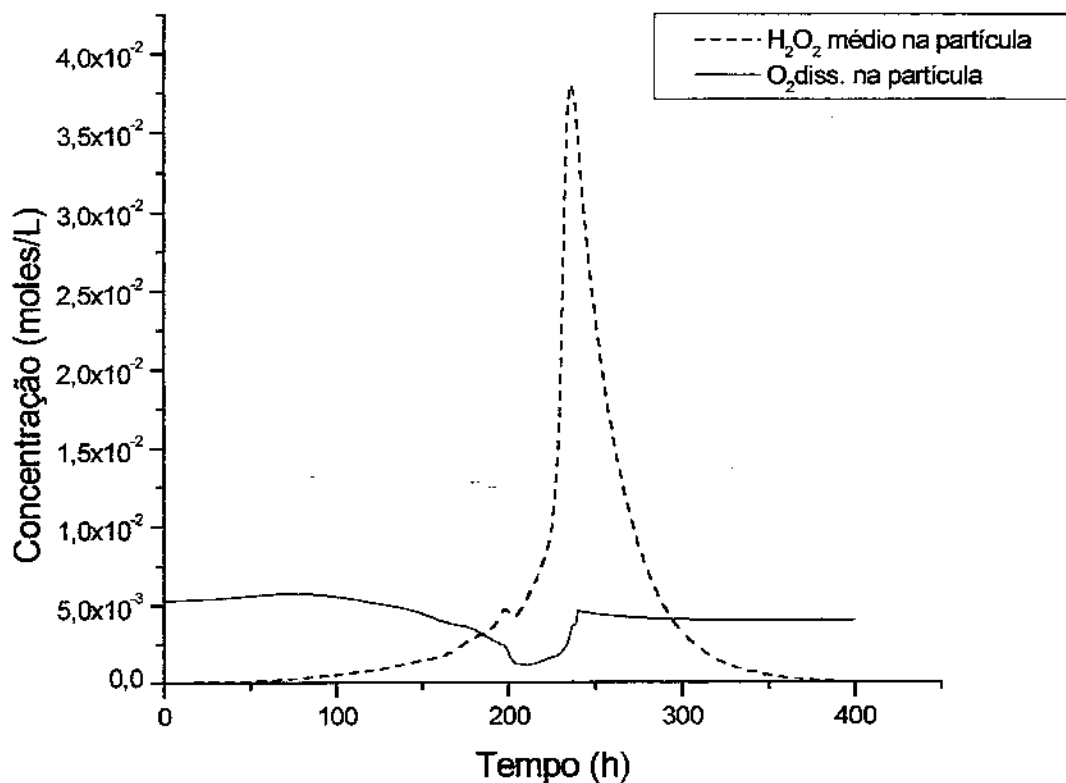
Conversão média da glicose = 0,982

A menor concentração de glicose resulta em concentração média de  $\text{H}_2\text{O}_2$  menor do que os processamentos com concentrações maiores de glicose (2M, 1M), o tempo de processamento é maior devido à menor degradação das enzimas, entretanto a produtividade volumétrica é menor e também o fator de eficácia médio da glicose-oxidase.



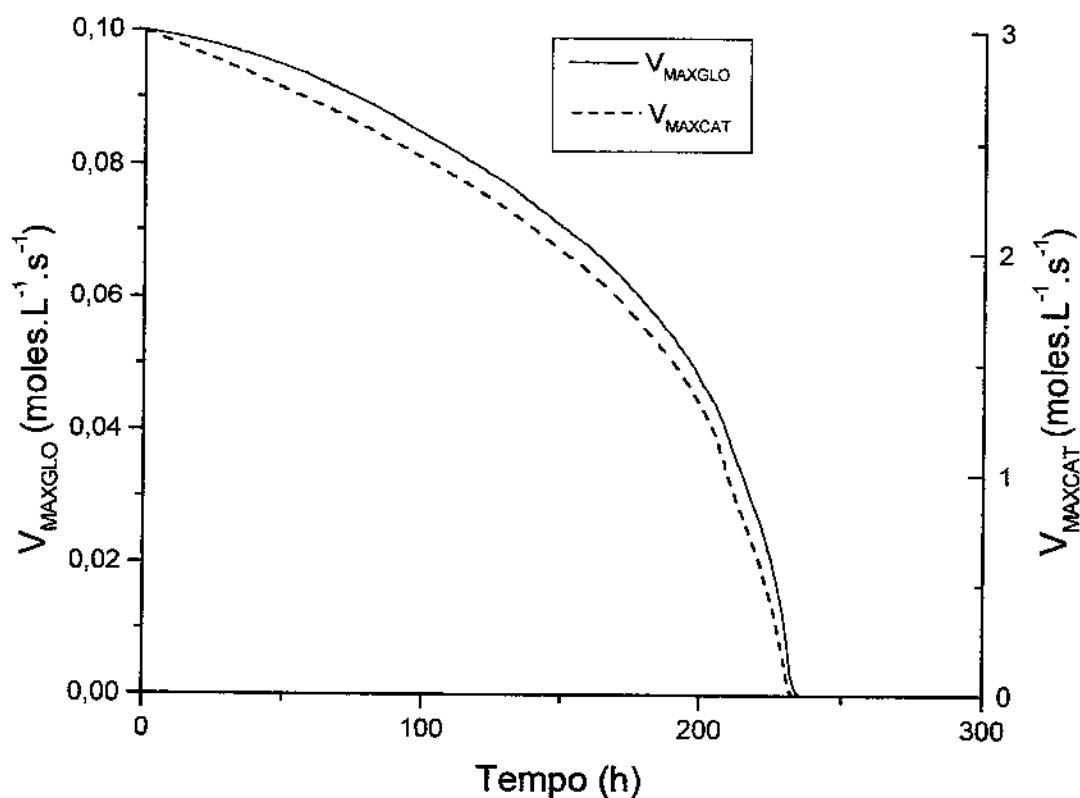
**Figura 30 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : concentração de glicose e ácido glucônico no reator versus tempo**

A figura 30 representa as concentrações de glicose e ácido glucônico no reator em função do tempo de processamento. O tempo útil de processamento é de 107 h, maior do que nos processos anteriores com glicose mais concentrada, mas a desvantagem é que o produto é mais diluído e portanto seria necessário gastar energia para concentrar o mesmo.



**Figura 31 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M : concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$  médio na partícula versus tempo**

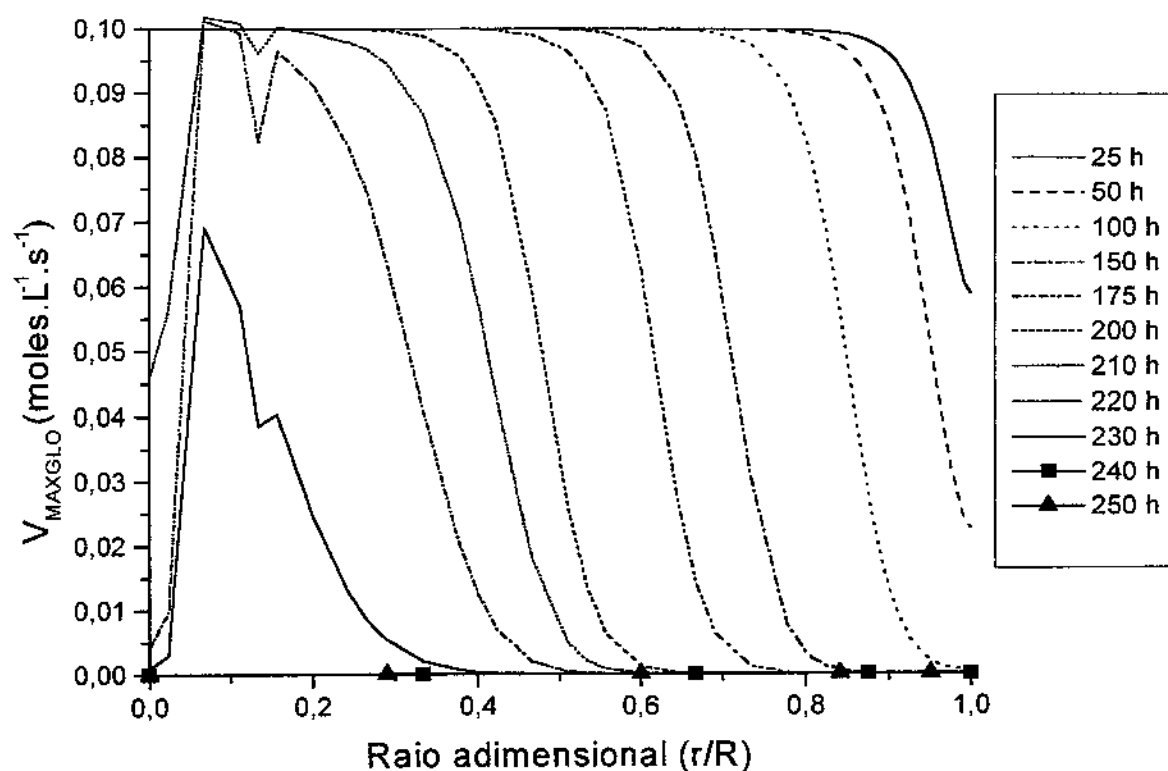
A figura 31 representa as concentrações média de  $\text{O}_2$  dissolvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na partícula. Quando  $t=200$  h temos um pequeno aumento na concentração média de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e diminuição da concentração do  $\text{O}_2$  dissolvido, isso causado pela degradação da catalase. O pico de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao redor de 240 h é devido à ação residual da glicose-oxidase na ausência da catalase.



**Figura 32 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M :  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula versus tempo**

A figura 32 mostra  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula em função do tempo. A figura indica, novamente, que a catalase se degrada mais rapidamente do que a glicose-oxidase. Depois de 192 h de processamento há um rápido declínio das enzimas, embora ainda havia 53,44% da glicose-oxidase e 49,04% da catalase.

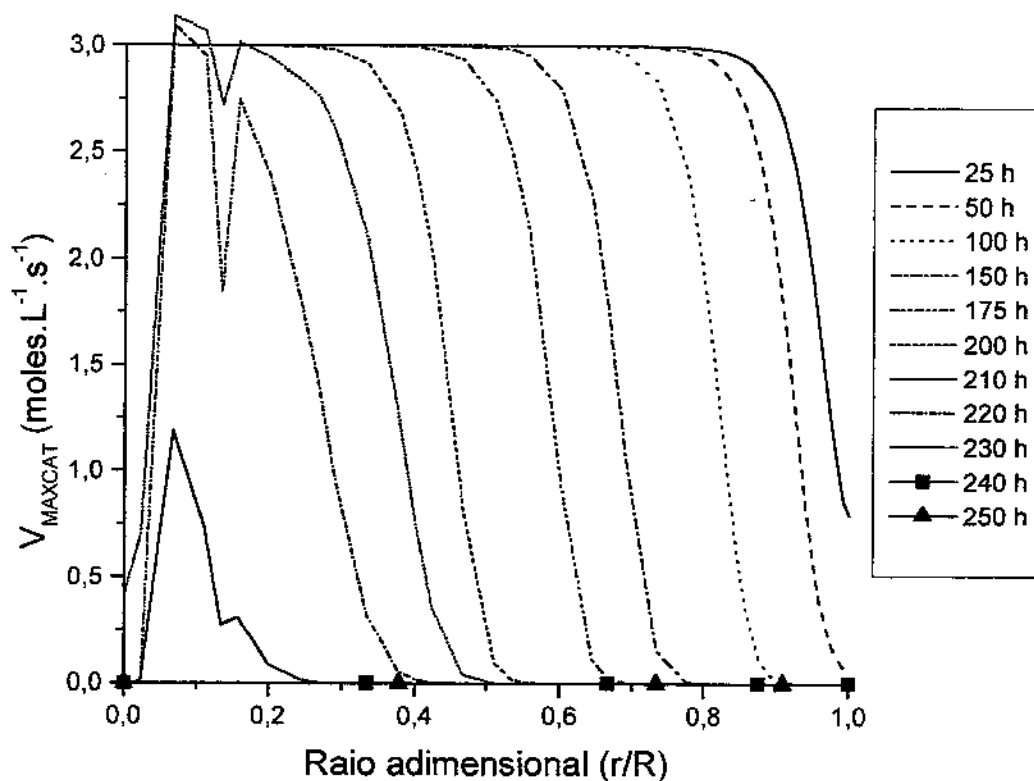




**Figura 33 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M :  
 $V_{MAXGLO}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 33 mostra  $V_{MAXGLO}$  (atividade da glicose-oxidase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor de  $V_{MAXGLO}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. As 2 fases de ação da enzima também estão presentes. Pode ser verificado pelo exame da figura 35 ( $O_2$  dissolvido x raio adimensional x tempo). Depois das 200 h de processamento a enzima se degrada rapidamente. Pode-se observar pelos perfis de 210 h, 220 h e 230 h que existe

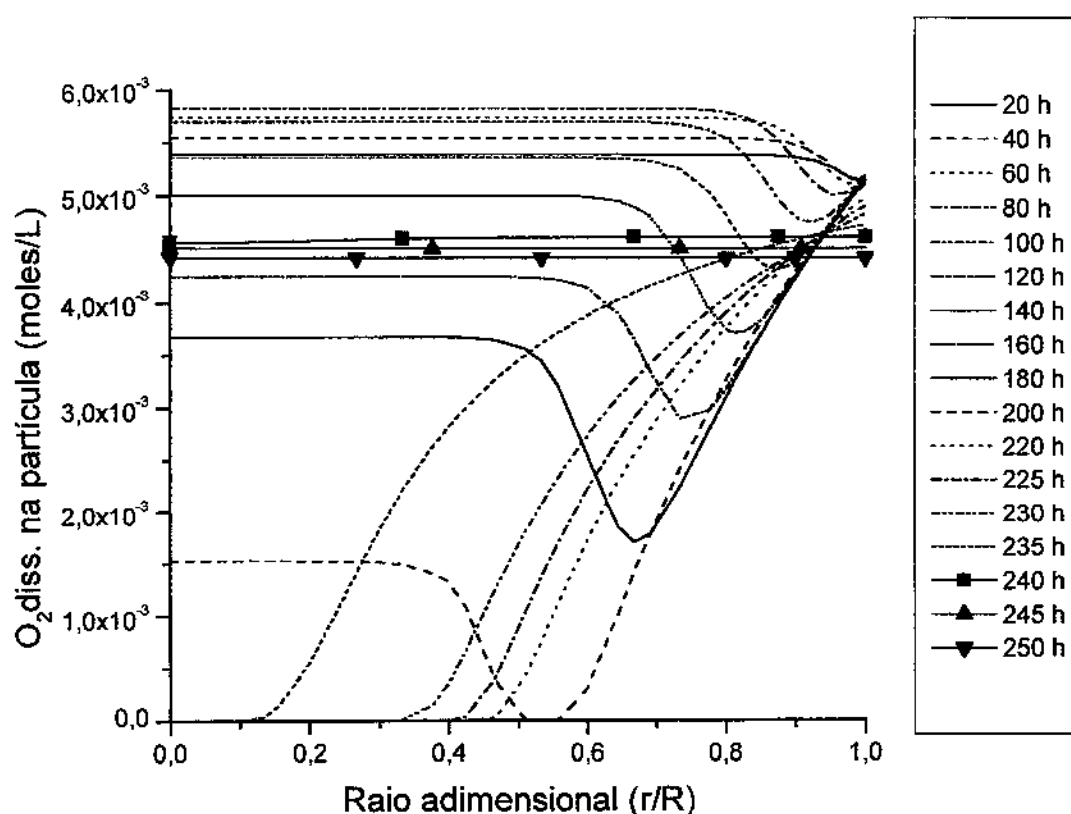
degradação no meio da partícula pela presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  naquela posição. Glicose penetra até o centro devido à baixa atividade da glicose-oxidase, causada pela baixa concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido na região próxima ao centro. A variação abrupta das concentrações causa instabilidade no cálculo das mesmas.



**Figura 34 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M :  
 $V_{\text{MAXCAT}}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

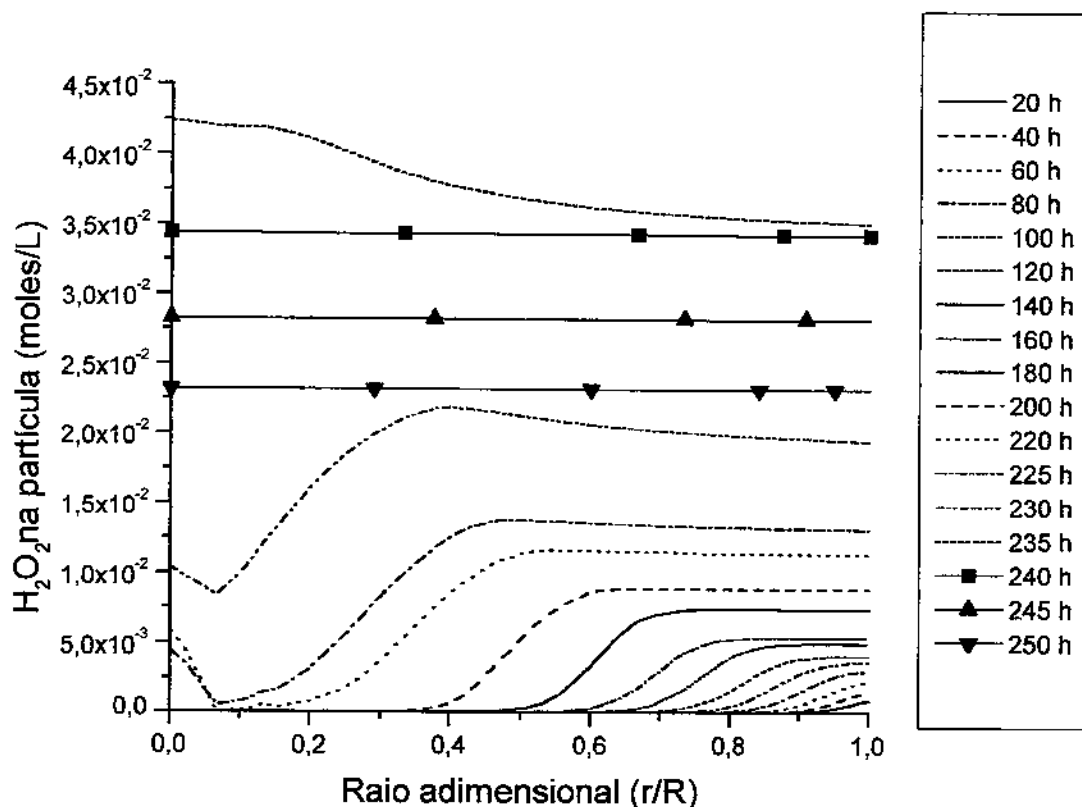
A figura 34 mostra  $V_{\text{MAXCAT}}$  (atividade da catalase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor de

$V_{MAXCAT}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. A catalase de degrada continuamente causando aumento da concentração de  $H_2O_2$  na partícula conforme pode-se ver pela figura 35 ( $H_2O_2$  na partícula x raio adimensional x tempo). Depois das 200 h de processamento há uma rápida degradação da enzima e conforme pode-se ver pelos perfis para 210h, 220 h e 230 h de processamento essa degradação é muito extensa no meio da partícula por causa do  $H_2O_2$  formado naquela posição.



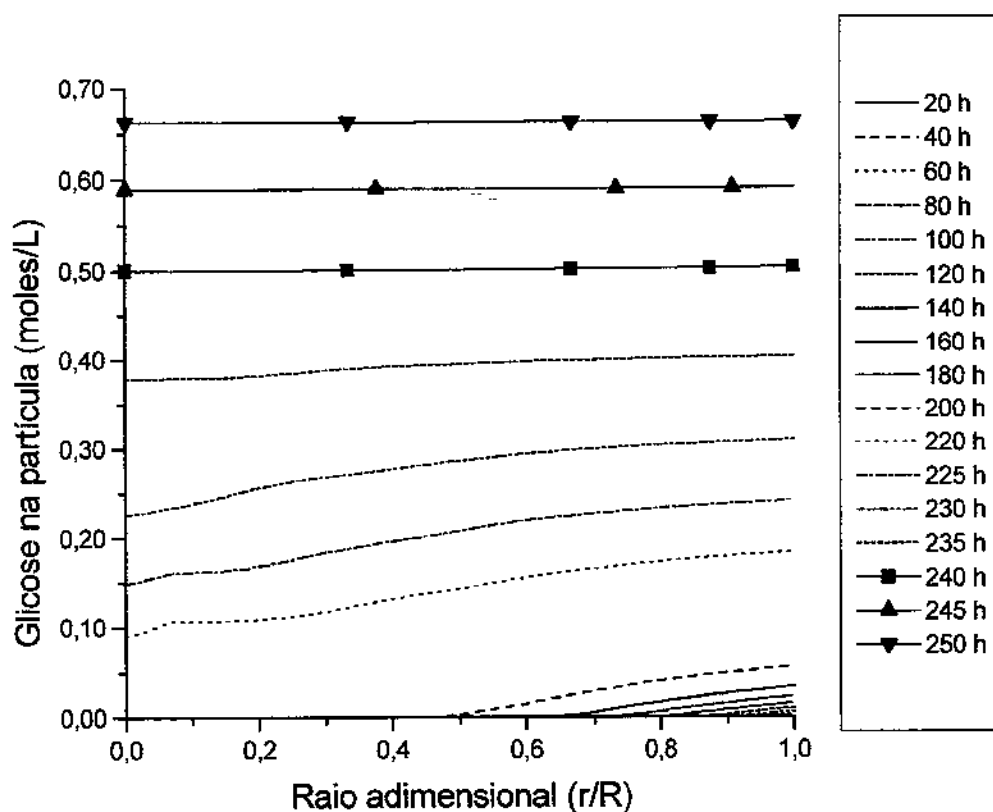
**Figura 35 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M :  $O_2$  dissolvido na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 35 mostra concentração de  $O_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $O_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. Na figura 35 até 200 h temos a ação da glicose-oxidase bastante intensa e limitada a pequena porção da partícula em torno da região de concentração mínima de  $O_2$  dissolvido. Depois os perfis mudam indicando concentrações baixas de  $O_2$  dissolvido que diminuem a atividade da glicose-oxidase e permitem maior penetração da glicose.



**Figura 36 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M :  $H_2O_2$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 36 mostra concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $H_2O_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. A concentração do  $H_2O_2$  aumenta continuamente e os perfis da figura indicam uma penetração cada vez maior na direção do meio da partícula. Após 200 h o aumento é muito rápido, e com aparecimento de  $H_2O_2$  no centro da partícula, nota-se um ponto de mínimo para  $r/R=0,08$  causado pela catalase residual naquela posição ( figura 34).



**Figura 37 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1 M :  
Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 37 mostra concentração de glicose na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração da glicose em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. Depois de 200 h há penetração da glicose até o centro da partícula com formação de  $H_2O_2$  naquela posição. Essa penetração é facilitada pela baixa atividade da glicose-oxidase que depende do  $O_2$  dissolvido para se manter em forma oxidada, a forma ativa da enzima.

A simulação é semelhante às anteriores, mas apresenta um tempo de processamento maior, devido à menor concentração média de  $H_2O_2$  na partícula no intervalo  $t_2-t_1$ . A produtividade e a concentração média de ácido glucônico são menores do que aquelas das simulações anteriores.

A pressão menor do ar no reator pode ter provocado menor atividade da glicose-oxidase, após 200 h, resultando na intrusão de glicose e produção de  $H_2O_2$  no meio da partícula.

#### **VIII.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSO COM VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO 0,5 M**

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,07 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 1128,029 \text{ kPa } (11,135 \text{ atm})$$

$$\text{Temperatura} = 293 \text{ K } (20^{\circ}\text{C})$$

$$\text{Tempo de residência} = 72 \times 10^3 \text{ s } (20 \text{ h})$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m } (0,5 \text{ mm})$$

A simulação foi realizada com 10 elementos finitos na partícula, assim havia 40 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR

Cálculos:

$$\text{Tempo inicial} = 104 \text{ h}$$

$$\text{Tempo final} = 390 \text{ h}$$

$$\text{Intervalo de tempo} = 390 - 104 = 286 \text{ h}$$

$$\text{Produtividade volumétrica média} = 1,77 \times 10^{-02} \text{ moles ácido glucônico / (litro do reator.h)}$$

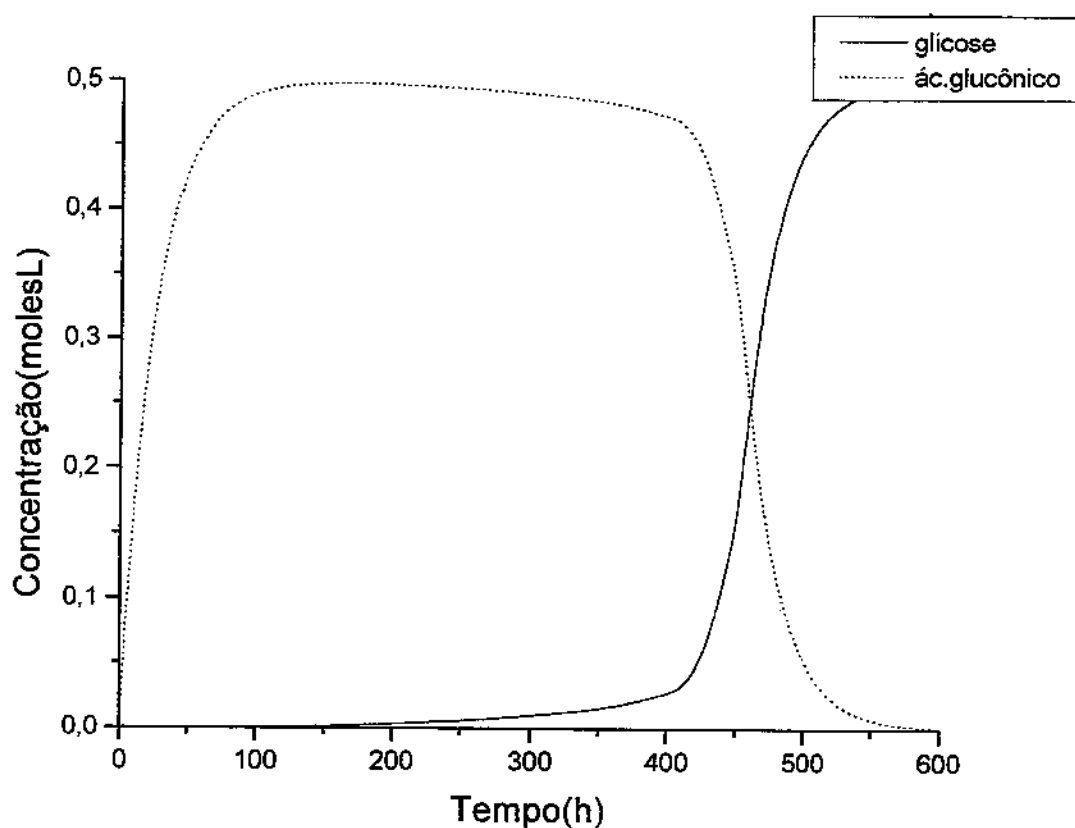
Concentração média de ácido glucônico = 0,492 moles/L

Concentração média de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na partícula =  $6,15 \times 10^{-3}$  moles/L

Fator de eficácia da glicose-oxidase médio =  $4,06 \times 10^{-3}$

Conversão média da glicose = 0,985

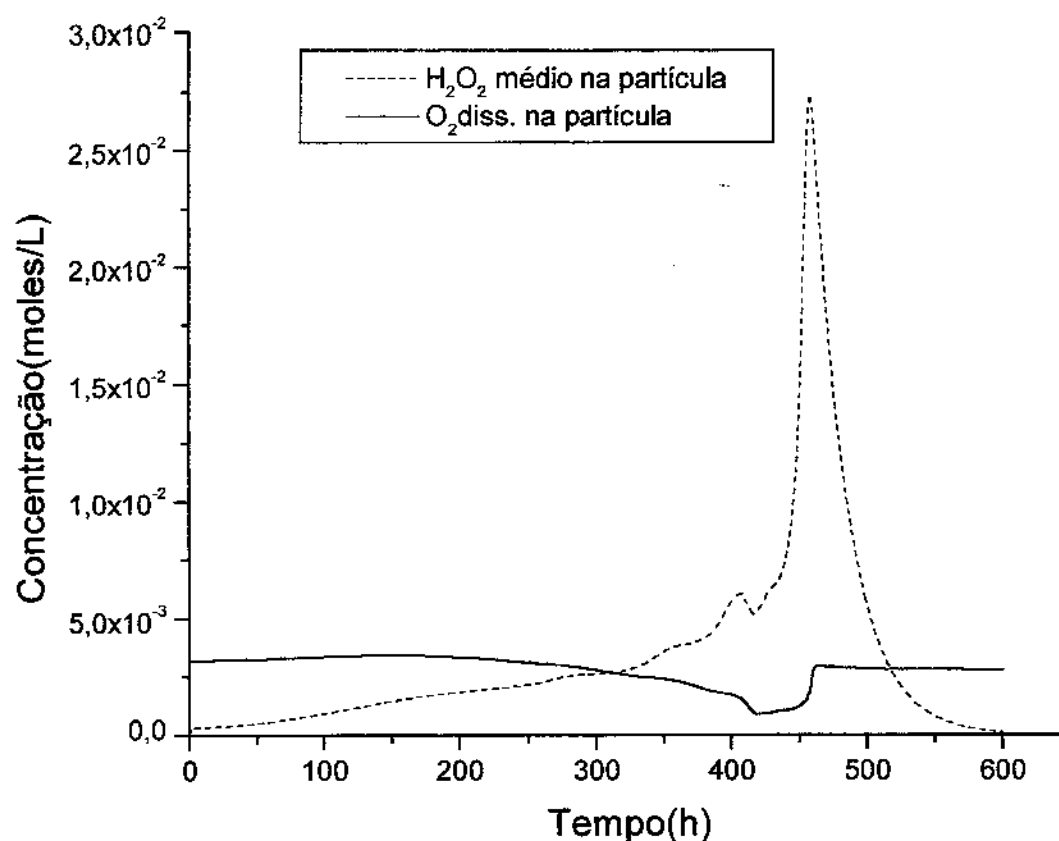
A seguir são apresentadas figuras de parâmetros calculados na simulação, em função do tempo e do raio adimensional ( $r/R$ ).



**Figura 38 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : concentração de glicose e ácido glucônico no reator versus tempo**

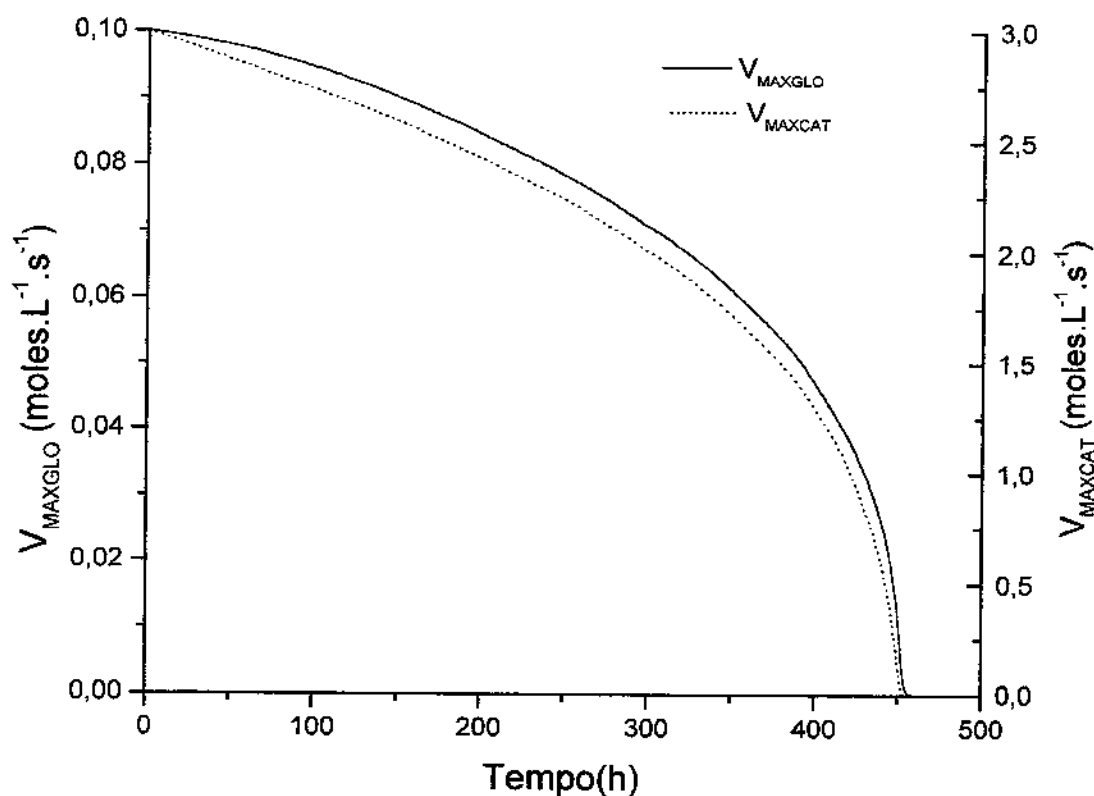


A figura 38 representa as concentrações de glicose e ácido glucônico no reator em função do tempo de processamento. O tempo de processamento é o maior dentre os casos com diferentes concentrações de glicose. A desvantagem é a menor concentração do produto e menor produtividade. A baixa pressão de ar utilizada não prejudicou o processo, devido à baixa concentração de glicose do processo. Depois de 400 h de processamento há uma queda acentuada na conversão da glicose em ácido glucônico.



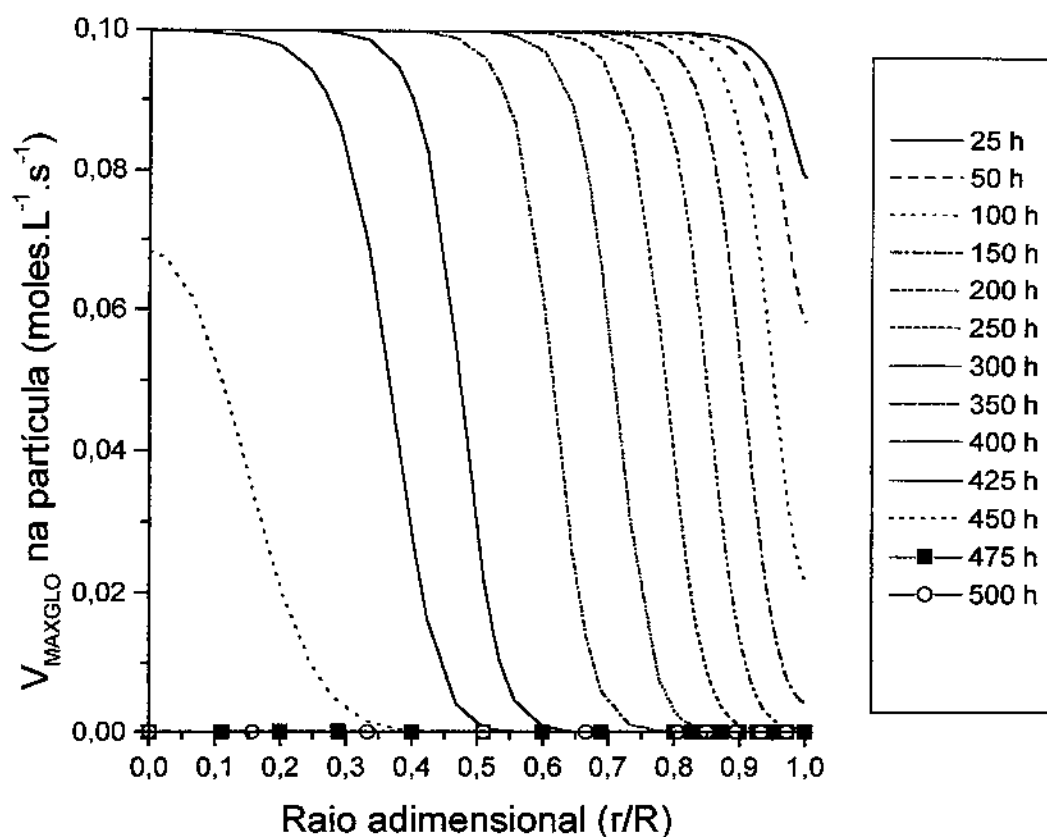
**Figura 39 – Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M : concentração de  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  médio na partícula versus tempo**

A figura 31 representa as concentrações média de  $O_2$  dissolvido e  $H_2O_2$  na partícula. Depois de 400 h de processamento há um súbito aumento da concentração de  $H_2O_2$ , e pela figura pode-se notar que há uma diminuição de  $O_2$  dissolvido e aumento de  $H_2O_2$ , ambos provocados pela diminuição da catalase.



**Figura 40 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M :  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula versus tempo**

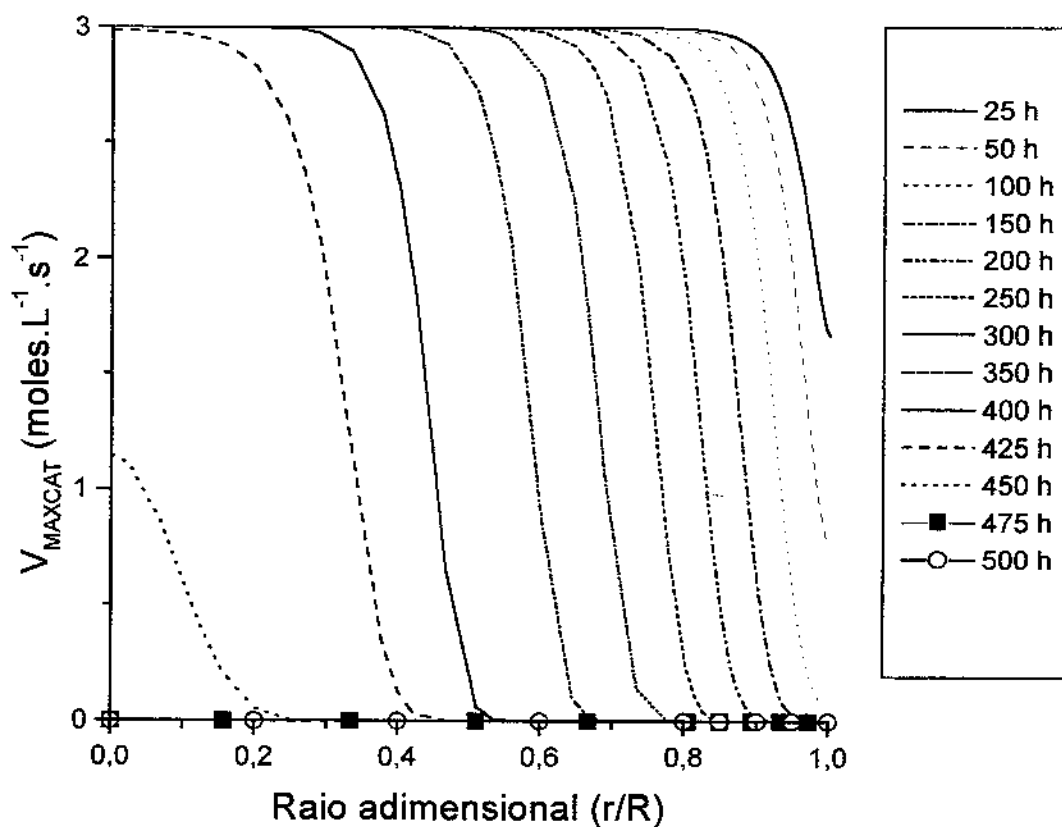
A figura 40 mostra  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  médio na partícula em função do tempo. Depois de 400 h de processamento há uma degradação rápida das 2 enzimas, embora ainda 47,5% da glicose-oxidase e 43,3% da catalase ainda estejam ativas.



**Figura 41 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M :  
 $V_{MAXGLO}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 41 mostra  $V_{MAXGLO}$  (atividade da glicose-oxidase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor de  $V_{MAXGLO}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. A enzima se degrada continuamente, até 400 h a ação da glicose-oxidase fica restrito à pequena porção

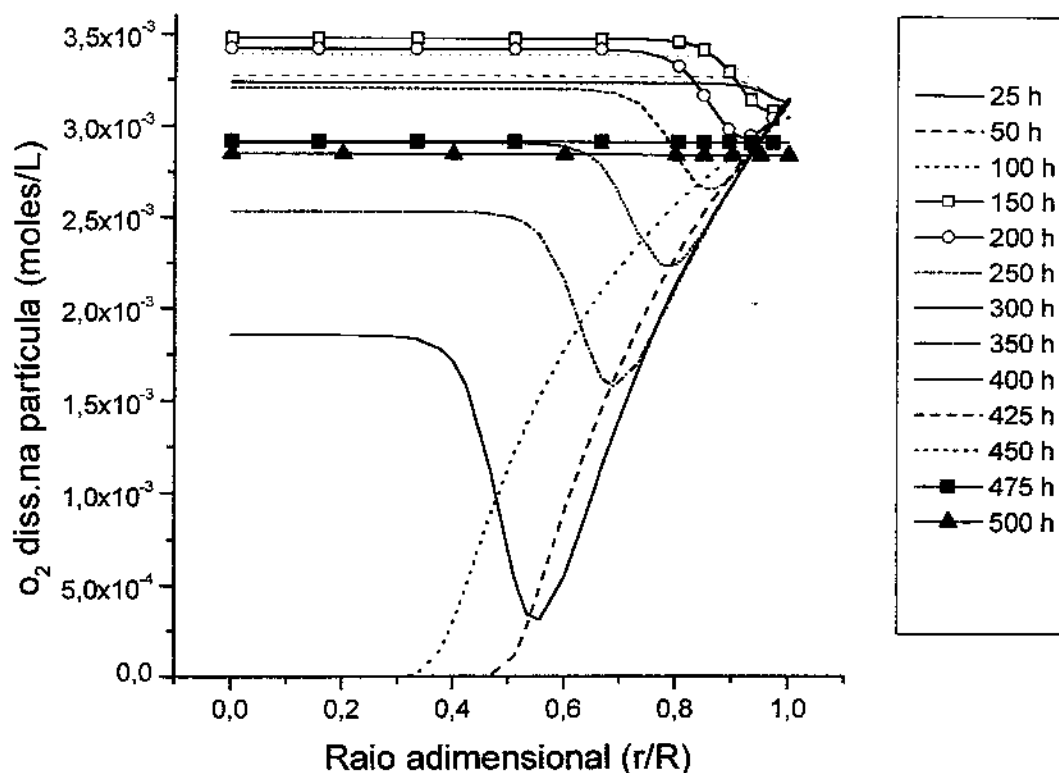
da partícula perto da concentração mínima de  $O_2$  dissolvido ( ver figura 43), depois de 400 h a degradação é mais rápida.



**Figura 42 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M :  
 $V_{MAXCAT}$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 42 mostra  $V_{MAXCAT}$  (atividade da catalase por volume unitário da partícula) em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor de  $V_{MAXCAT}$  em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. Depois das 400 h

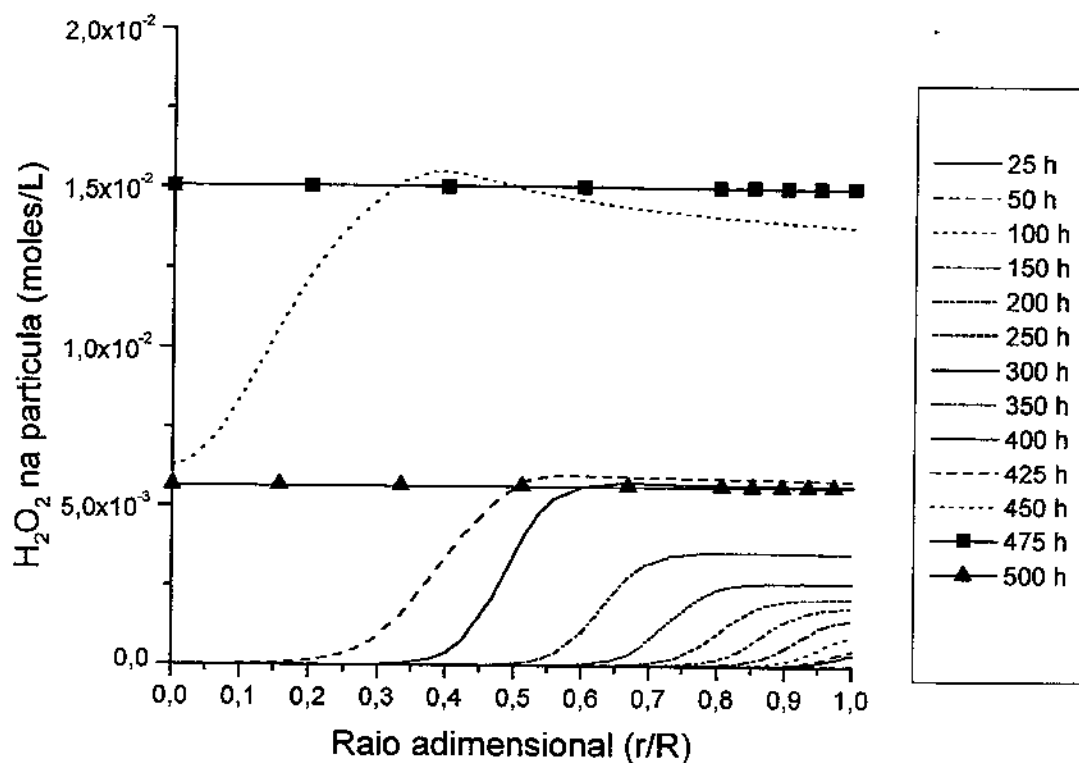
de processamento a catalase se degrada rapidamente, devido ao aumento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no interior da partícula ( figura 44), provocado pela penetração da glicose na mesma ( figura 45).



**Figura 43 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M :  $\text{O}_2$  dissolvido na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 43 mostra concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. As curvas

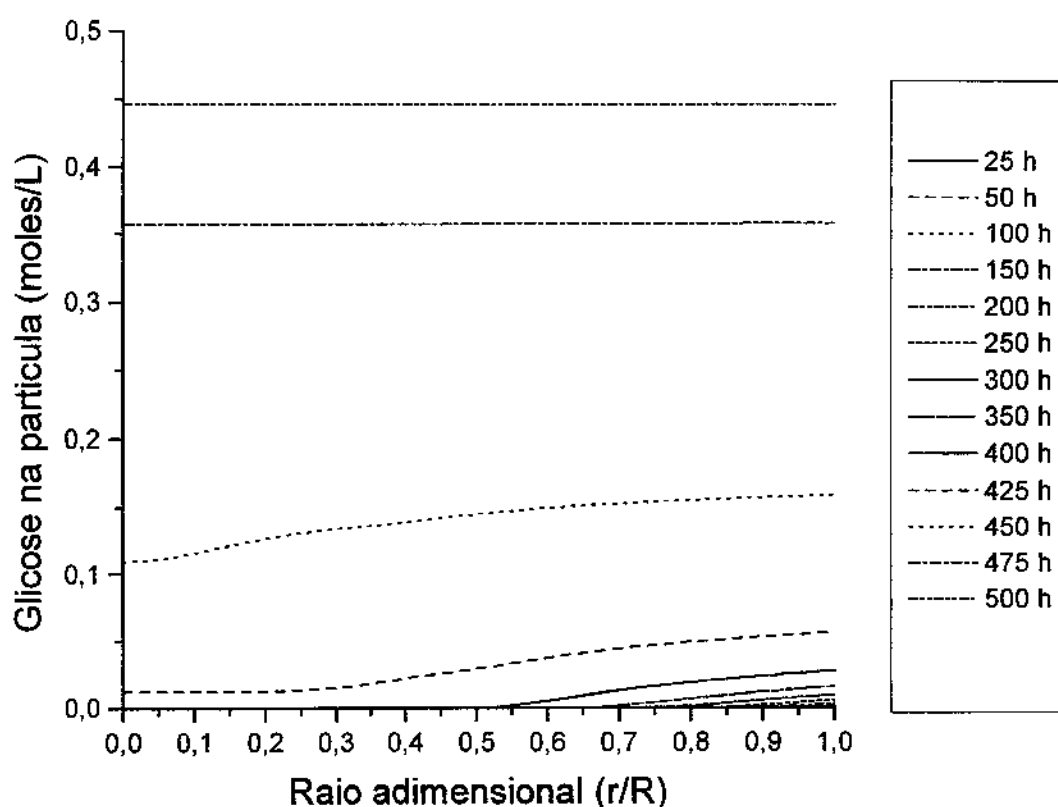
de  $O_2$  dissolvido apresentam perfis característicos antes de 400 h de processamento, um ponto mínimo indicando alto consumo de  $O_2$  devido à conversão da glicose em ácido glucônico catalisada pela glicose-oxidase. Depois de 400 h as curvas se modificam apresentando baixa concentração de  $O_2$  nas proximidades do centro da partícula, indicando degradação da catalase que não consegue quebrar o  $H_2O_2$  e restituir o  $O_2$  dissolvido. O  $O_2$  presente à esquerda do ponto mínimo de  $O_2$  dissolvido é aquele produzido pela catalase com a quebra do  $H_2O_2$ .



**Figura 44 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M :  $H_2O_2$  na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 44 mostra concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo

correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração de  $H_2O_2$  dissolvido em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional.  $H_2O_2$  cresce continuamente com o tempo, depois de 400 h de processamento há um crescimento rápido na concentração e que se aproxima do centro da partícula, provocando rápida destruição das 2 enzimas.



**Figura 45 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5 M :  
Glicose na partícula versus raio adimensional e tempo**

A figura 45 mostra concentração de glicose na partícula em função do tempo de processamento e do raio adimensional da partícula. Cada perfil tem um tempo correspondente que está indicado na tabela à direita da figura, o valor da concentração da glicose em uma certa posição na partícula pode ser determinado pelo encontro do perfil com a linha vertical relacionada com um determinado raio adimensional. Depois de 400 h há penetração da glicose até o meio da partícula, isso indica pouca atividade da glicose-oxidase devido à baixa concentração de  $O_2$  dissolvido (figura 43). Essa penetração provoca aumento de  $H_2O_2$  no meio da partícula e rápida degradação das enzimas.

Essa simulação é semelhante às anteriores, a principal diferença é o maior tempo de processamento devido a menor concentração média de  $H_2O_2$  na partícula no período  $t_2-t_1$ .

As 2 fases de atuação da glicose-oxidase aparecem no processamento.



## **IX. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COM VARIAÇÃO DE $V_{MAXGLO}$**

A otimização realizada anteriormente indicou que a glicose-oxidase deveria ser utilizada na sua concentração máxima de  $V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ; isso em razão da função objetivo utilizada que favorece principalmente a conversão da glicose em ácido glucônico. O uso de concentrações menores de glicose-oxidase não minimiza a função objetivo utilizada. Pode-se verificar que os fatores de eficácia da glicose-oxidase nos processos para concentrações de glicose na alimentação 2M, 1,5M, 1M e 0,5M são respectivamente  $1,50 \times 10^{-03}$ ,  $1,02 \times 10^{-03}$ ,  $3,05 \times 10^{-03}$  e  $5,03 \times 10^{-03}$ ; valores muito baixos e que indicam que apenas pequena fração da enzima estava sendo utilizada na reação. Esse fato é também comprovado pelo perfis de  $V_{MAXGLO}$  e de  $O_2$  dissolvido na partícula em função do tempo para os processos acima citados.

Então a solução seria estudar a influência de  $V_{MAXGLO}$  nos processos, utilizando os valores otimizados para as outras variáveis.

### **IX.1 SIMULAÇÕES PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M**

Os valores das variáveis otimizadas são:

$$V_{MAXCAT} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 20 \text{ atm}$$

$$\text{Temperatura} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tempo de residência} = 20 \text{ h}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \text{ mm}$$

Os valores de  $V_{MAXGLO}$  são, respectivamente para cada simulação:

$$0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-1} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-2} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

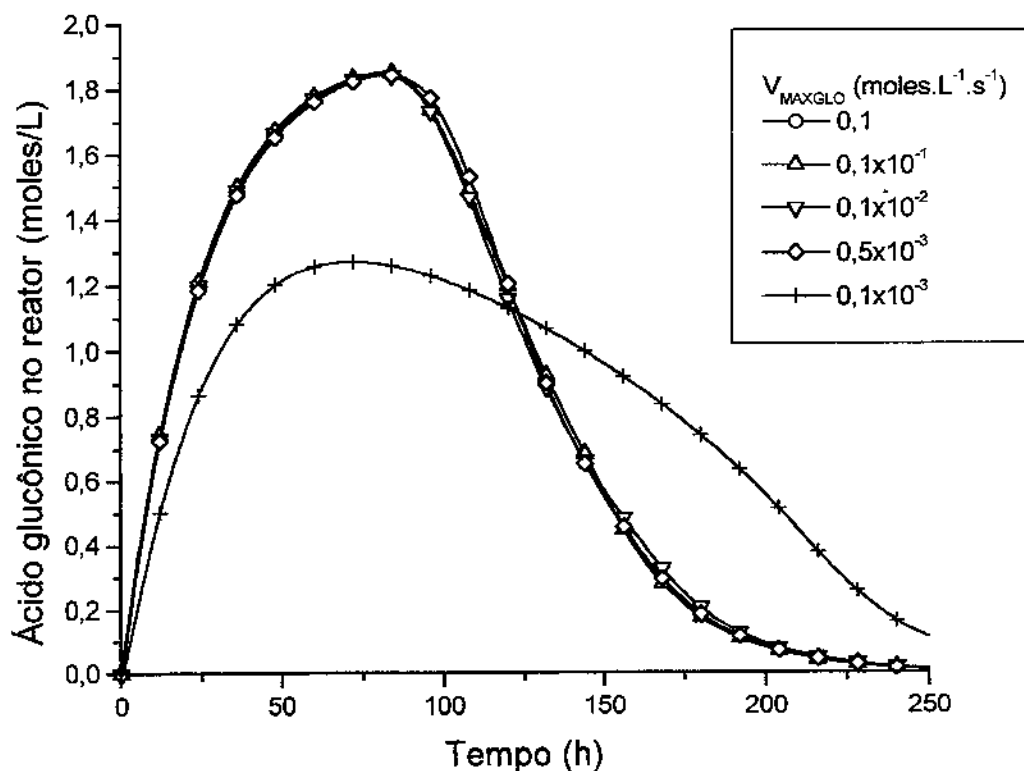
$$0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

A simulação foi realizada com 10 elementos finitos na partícula, assim havia 40 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

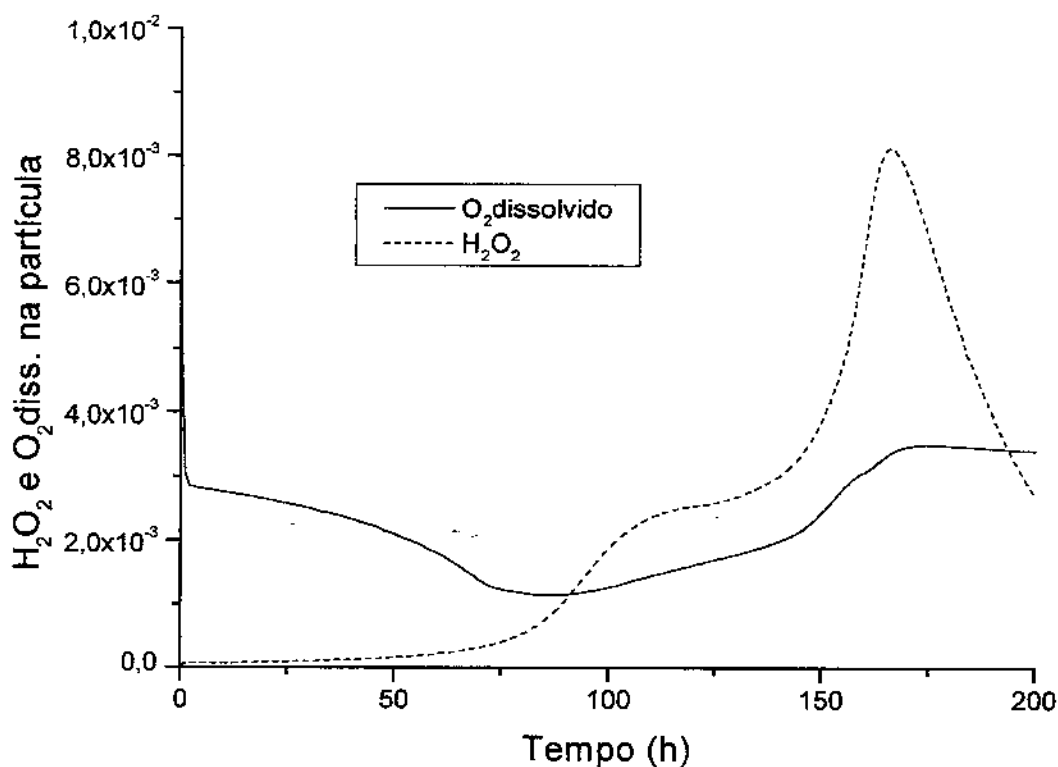
O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR

O  $V_{\text{MAXGLO}}$  ótimo será utilizado para estudar o processo como foi feito anteriormente no capítulo VIII.



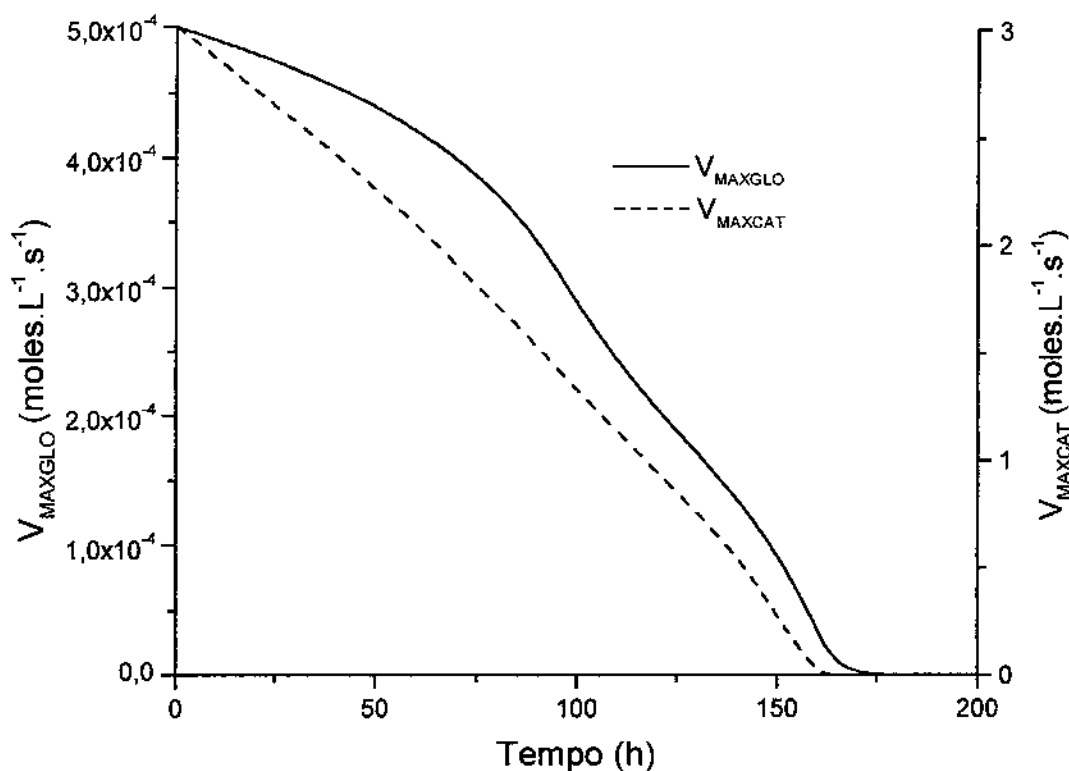
**Figura 46- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M para diferentes valores de  $V_{MAXGLO}$ : concentração de ácido glucônico no reator versus tempo**

Pode-se verificar que as curvas são bastante semelhantes exceto aquela com  $V_{MAXGLO} = 0,1 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  que apresenta conversão bem menor do que as outras. Podemos então escolher o processo com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  como aquele que apresenta um comportamento bastante semelhante ao do processo com a concentração máxima de glicose-oxidase.



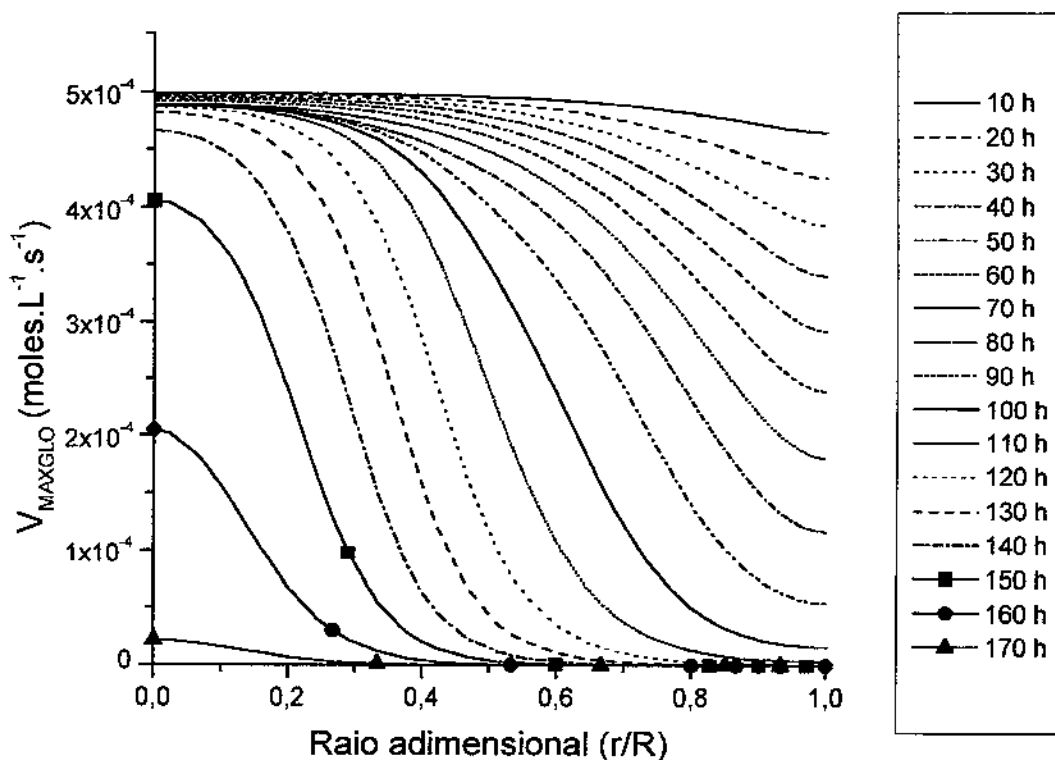
**Figura 47- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> : Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> dissolvido na partícula versus tempo**

Comparando esta figura com aquela correspondente ao processo com  $V_{MAXGLO} = 0,1$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, pode-se notar que as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são menores do que o processo em comparação, isto devido à menor concentração da glicose-oxidase. A queda na concentração de O<sub>2</sub> dissolvido aos 75 h de processamento é devida à degradação da catalase. O pico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que aparece nas 170 h do processamento é devido ação residual da glicose-oxidase na ausência da catalase.



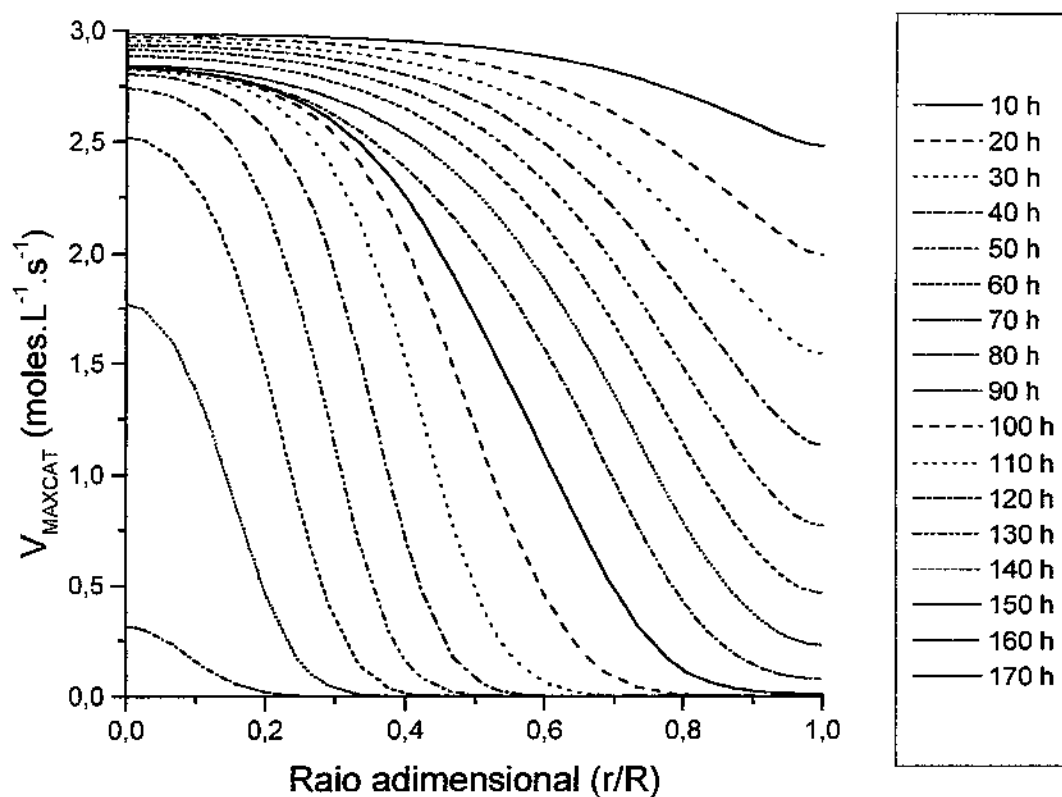
**Figura 48– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> :  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  versus tempo**

Comparando com o processo com  $V_{MAXGLO}$  na concentração máxima, pode-se notar que as enzimas duram mais tempo devido à menor concentração média de  $H_2O_2$  na partícula. Também não há degradação súbita das enzimas. Semelhante é a maior sensibilidade da catalase em relação ao  $H_2O_2$  e o fato dela desaparecer antes da glicose-oxidase, o que provoca o pico de  $H_2O_2$  da figura anterior. No tempo de 90 h do processamento temos 67% da glicose-oxidase e 50,78% da catalase ainda ativas, mas a partir desse momento a produtividade e a conversão diminuem rapidamente.



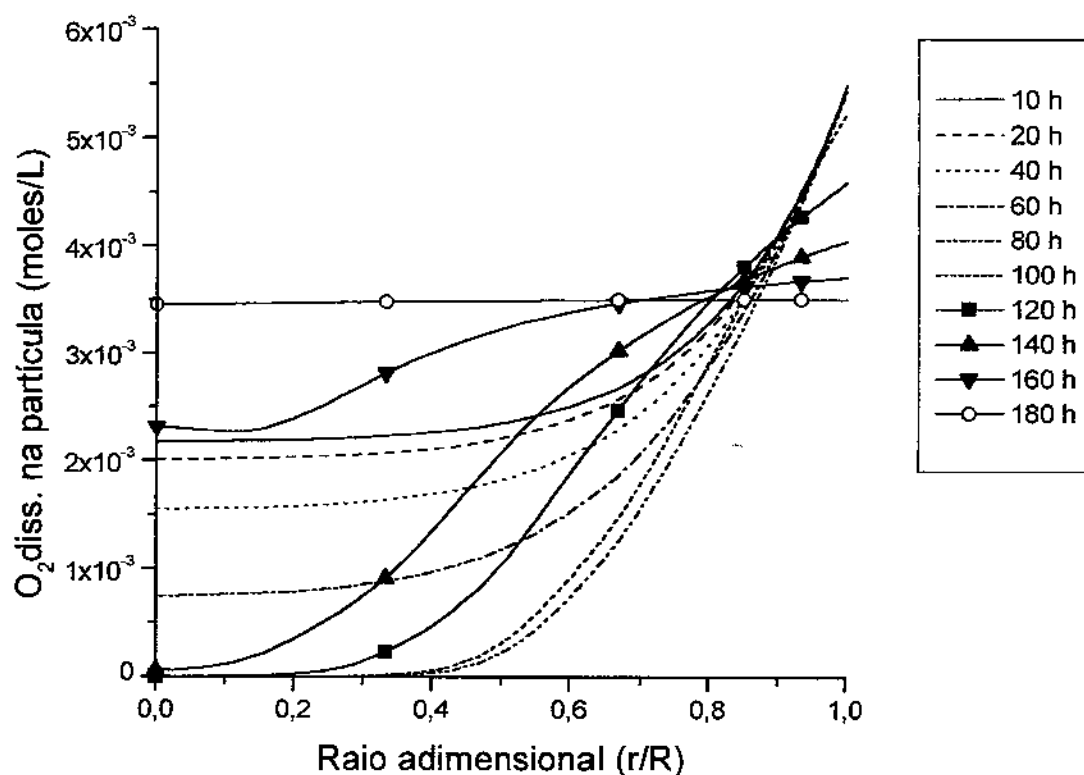
**Figura 49– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> :  $V_{MAXGLO}$  na partícula versus tempo e raio adimensional**

Observando a figura 49 pode-se notar que as curvas se estendem por intervalos maiores da partícula quando comparada com as curvas para a simulação com  $V_{MAXGLO} = 0,1$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (figura 17). Isso significa que a reação catalizada pela glicose-oxidase se estende por uma fração maior da partícula do que no caso anterior; isso também explica como um processo com concentração menor de glicose-oxidase consegue manter produtividade similar à do caso em comparação.



**Figura 50– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> :  $V_{\text{MAXCAT}}$  na partícula versus tempo e raio**

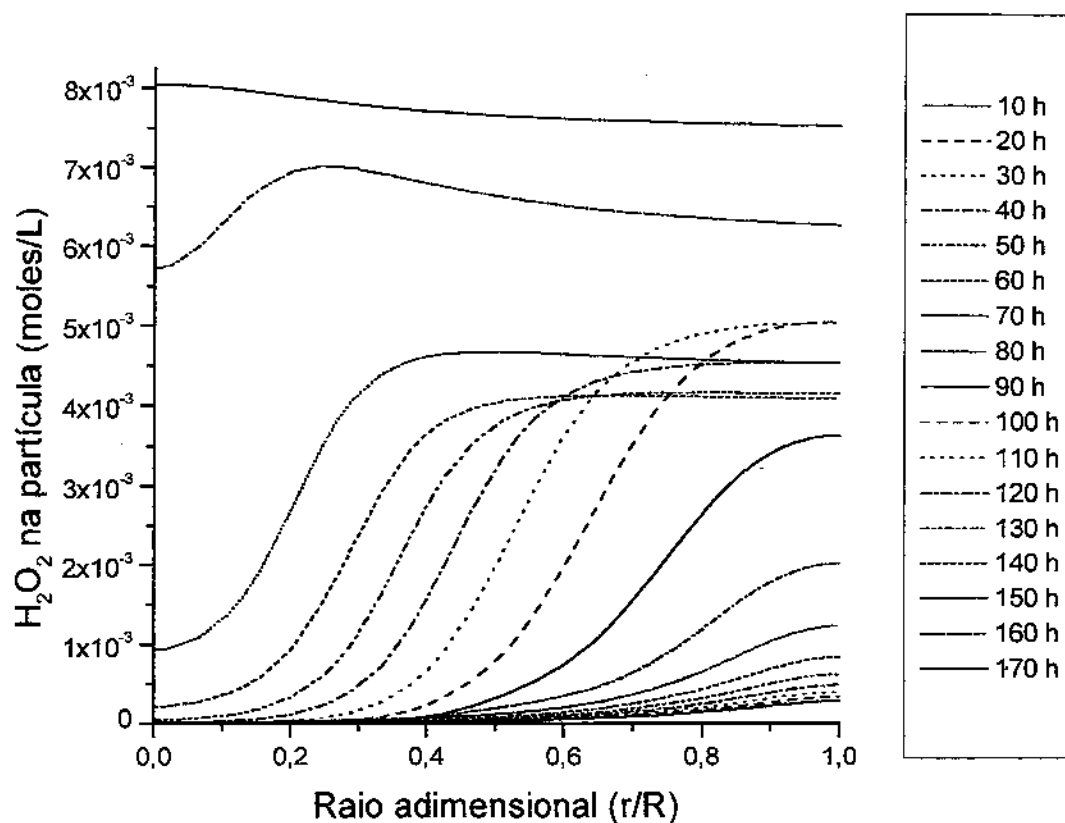
Os perfis na figura 50 agora se estendem do meio até a extremidade da partícula, ao contrário do processo com concentração de glicose na alimentação de 2M e  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (figura 18) em que os perfis se estendiam em intervalos curtos que se moviam para o centro da partícula com o tempo.



**Figura 51– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional**

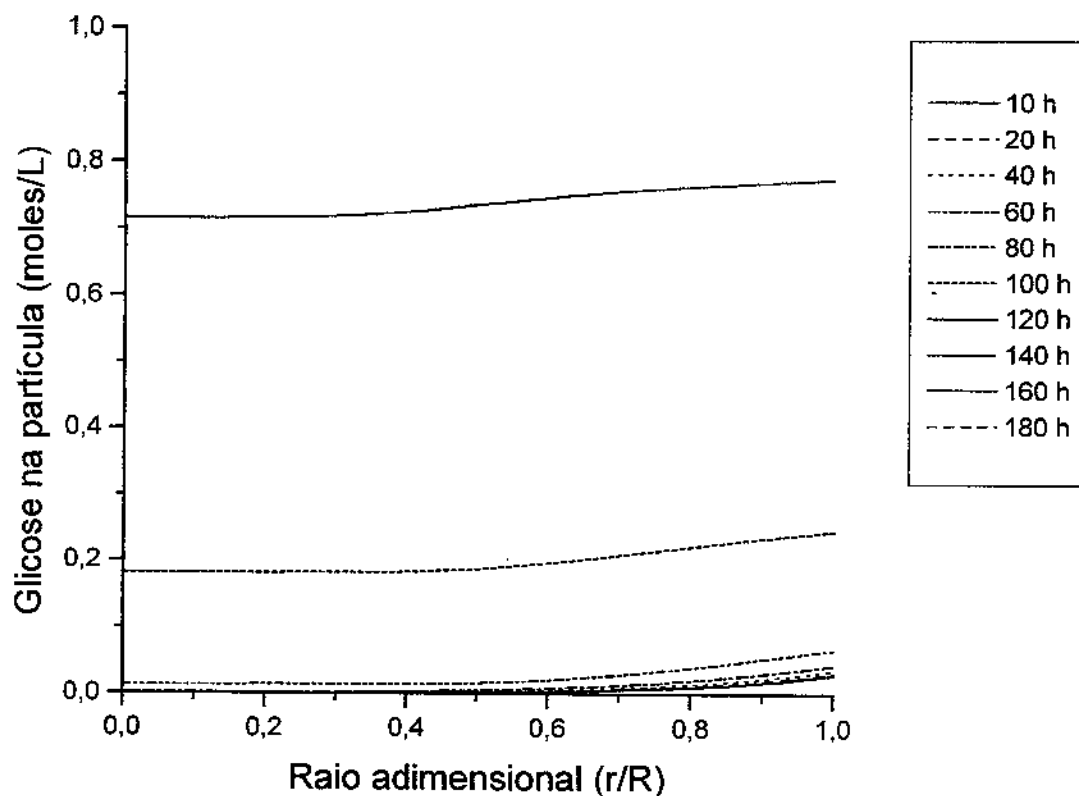
A figura 51 apresenta curvas totalmente diferentes daquelas com  $V_{MAXGLO}$  na concentração máxima (figura 19). Não há pontos de concentração mínima de  $O_2$  dissolvido nas curvas, não há portanto porções da partícula onde se localizam as reações da glicose-oxidase. Essas reações agora ocorrem em frações consideravelmente maiores da partícula, que no seu conjunto equivalem ao resultado apresentado pelo processo com concentração máxima da glicose-oxidase, em termos de produtividade de ácido glucônico.





**Figura 52– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula**

Na figura 52 as concentrações de  $H_2O_2$  são menores do que o processo com concentração de glicose na alimentação de 2M e concentração máxima de glicose-oxidase (figura 20). Os perfis penetram mais profundamente na partícula do que o processo comparado, mas isso não implica em degradação mais rápida das enzimas porque a concentração de  $H_2O_2$  é menor.



**Figura 53— Simulação para concentração de glicose na alimentação de 2M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 53 os perfis indicam penetração de glicose na partícula maior do que no processo com concentração máxima de glicose-oxidase (figura 21), essa maior penetração é devida à menor concentração da enzima que também provoca o aparecimento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais cedo no centro da partícula.

**IX.1.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM  $V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  e  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 2M**

**Tabela 13- Parâmetros das simulações com concentração de glicose na alimentação de 2M**

	$V_{MAXGLO} = 0,1$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
t1 – início da integração (h)	69	69
t2 – final da integração (h)	90	90
Conc.média de ác.glucônico <sup>(a)</sup>	1,86	1,84
Conc.média de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	$3,20 \times 10^{-03}$	$5,71 \times 10^{-04}$
Conversão média	0,976	0,965
Produtividade vol.média <sup>(b)</sup>	$7,02 \times 10^{-02}$	$6,95 \times 10^{-02}$
Fator de eficácia médio da glicose-oxidase	$2,66 \times 10^{-03}$	0,408

(a) – moles.L<sup>-1</sup>      (b) – moles.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>

Os dados da tabela indicam que a concentração média de ácido glucônico no reator, a conversão média da glicose em ácido glucônico e a produtividade volumétrica média são pouco diferentes nos dois processos considerados; entretanto os fatores de eficácia médio da glicose-oxidase e as concentrações médias de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são bastante diferentes para os dois processos; a concentração média de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é menor para  $V_{MAXGLO}$  menor e o fator de eficácia maior para  $V_{MAXGLO}$  menor.

Sendo assim há uma vantagem clara para o processo com menor concentração de glicose-oxidase diminuindo muito o custo do processo, pois a glicose-oxidase é uma enzima cara .

## **IX.2 SIMULAÇÕES PARA PROCESSO COM CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M**

Os valores das variáveis otimizadas são:

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 20 \text{ atm}$$

$$\text{Temperatura} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tempo de residência} = 20 \text{ h}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \text{ mm}$$

Os valores de  $V_{\text{MAXGLO}}$  são, respectivamente para cada simulação:

$$0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-1} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-2} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

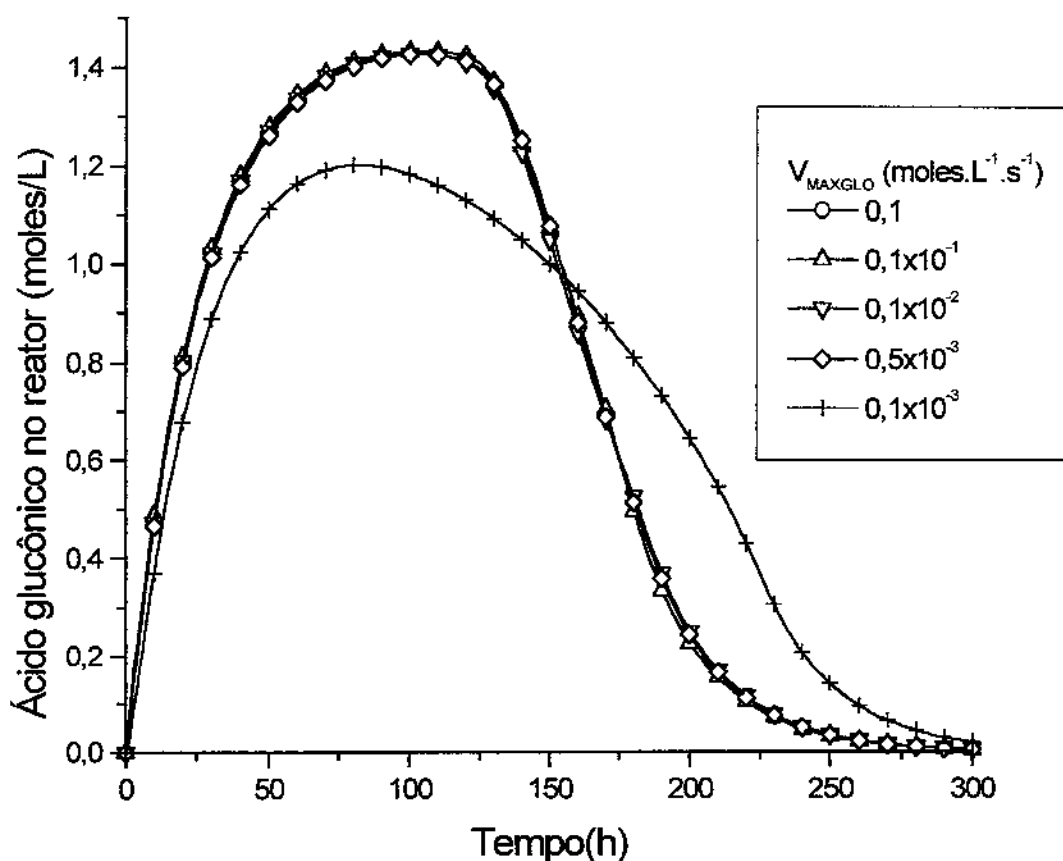
$$0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

A simulação foi realizada com 10 elementos finitos na partícula, assim havia 40 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR

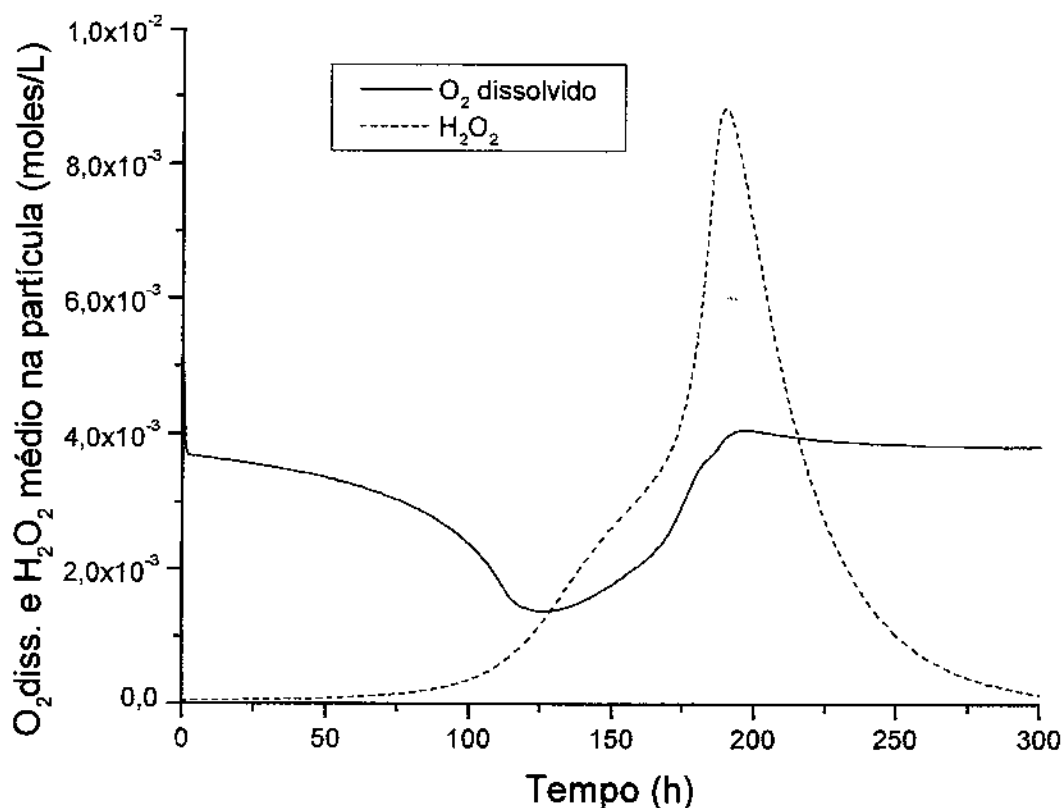
O  $V_{\text{MAXGLO}}$  ótimo será utilizado para estudar o processo como foi feito anteriormente no capítulo VIII.



**Figura 54 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M para diferentes valores de  $V_{MAXGLO}$  : Concentração de ácido glucônico no reator versus tempo**

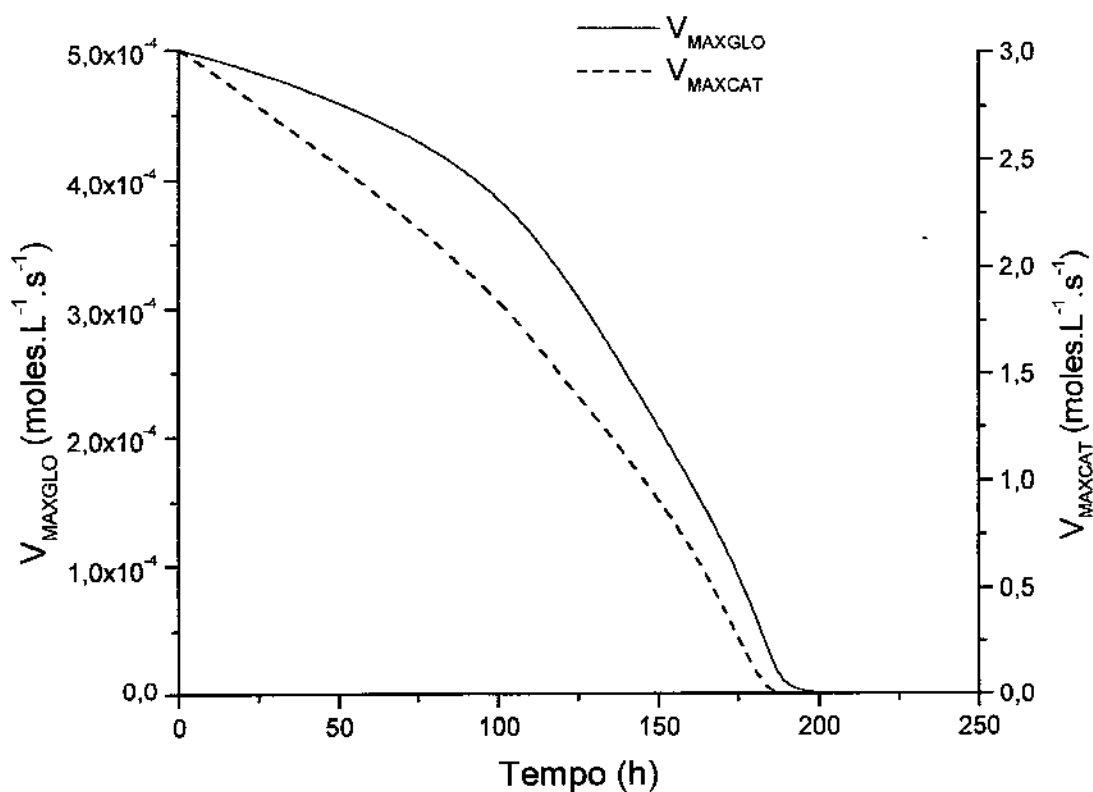
Na figura 54 não há grandes diferenças para os processos com valores diferentes de  $V_{MAXGLO}$ , a não ser o processo com  $V_{MAXGLO} = 0,1 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , isso indica que as concentrações de ácido glucônico, conversão de glicose para ácido glucônico e produtividade de ácido glucônico devem ser similares para os 4 primeiros processos da

figura . Portanto o processo otimizado deve ser aquele com  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.



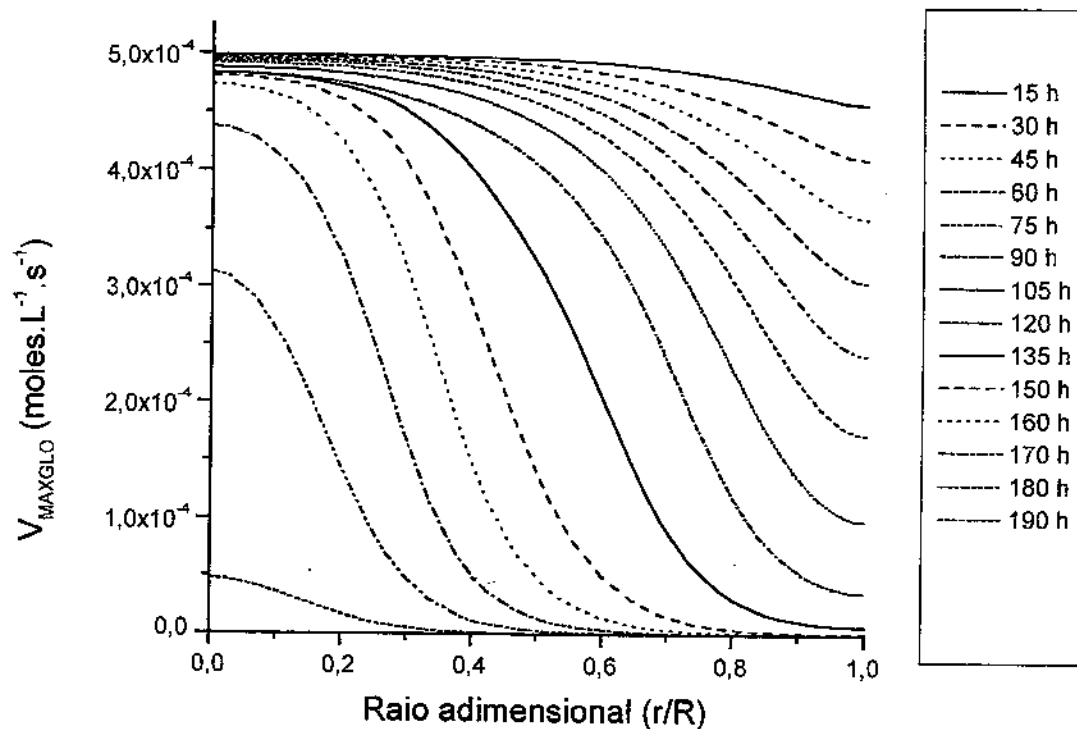
**Figura 55 - Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> : Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> dissolvido na partícula versus tempo**

Na figura 55 as concentrações do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na partícula são menores do que no processo com  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (figura 23); mas as concentrações de O<sub>2</sub> dissolvido não são diferentes das apresentadas no processamento em comparação. O pico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> além de ser menor, se manifesta um pouco mais tarde, no tempo de 180 h do processamento.



**Figura 56– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  :  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  versus tempo**

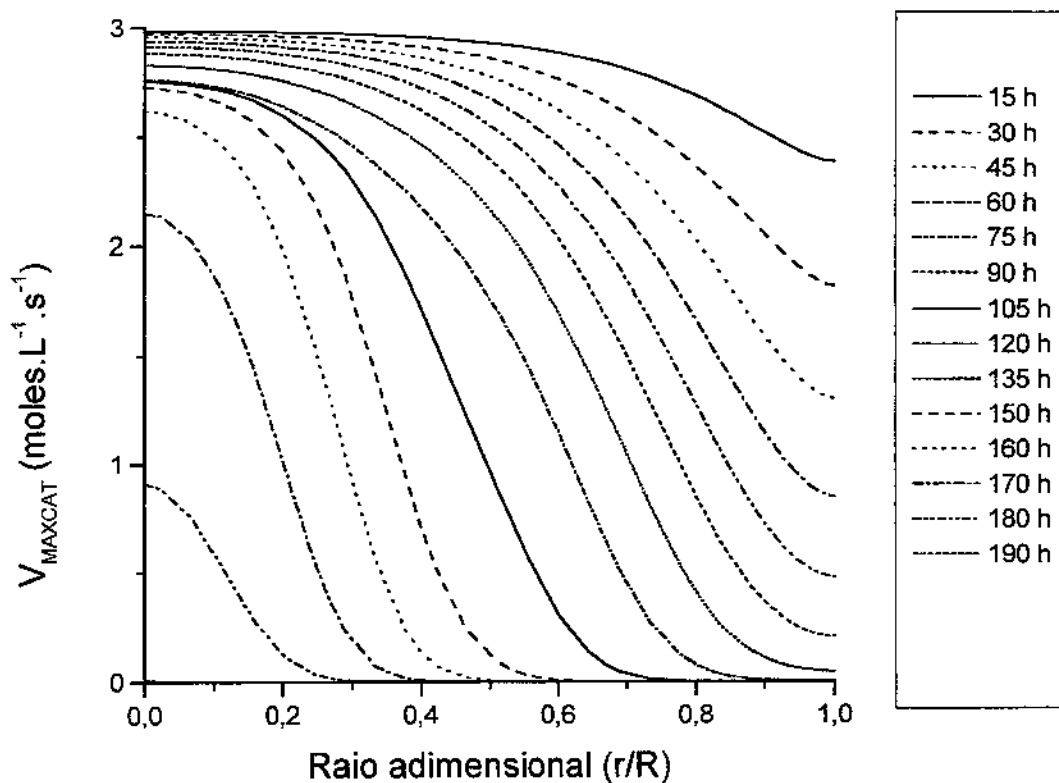
Na figura 56 a partir das 125 h de processamento, a produtividade diminui rapidamente, indicando perda de atividade da glicose-oxidase, embora exista 61,88% da mesma e 46,42% de catalase. A perda de atividade é devida à baixa concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido nas proximidades do meio da partícula. A catalase não consegue degradar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e restituir  $\text{O}_2$  dissolvido necessário para tornar a glicose-oxidase completamente ativa.



**Figura 57– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles. $\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  :  $V_{\text{MAXGLO}}$  na partícula versus tempo e raio adimensional**

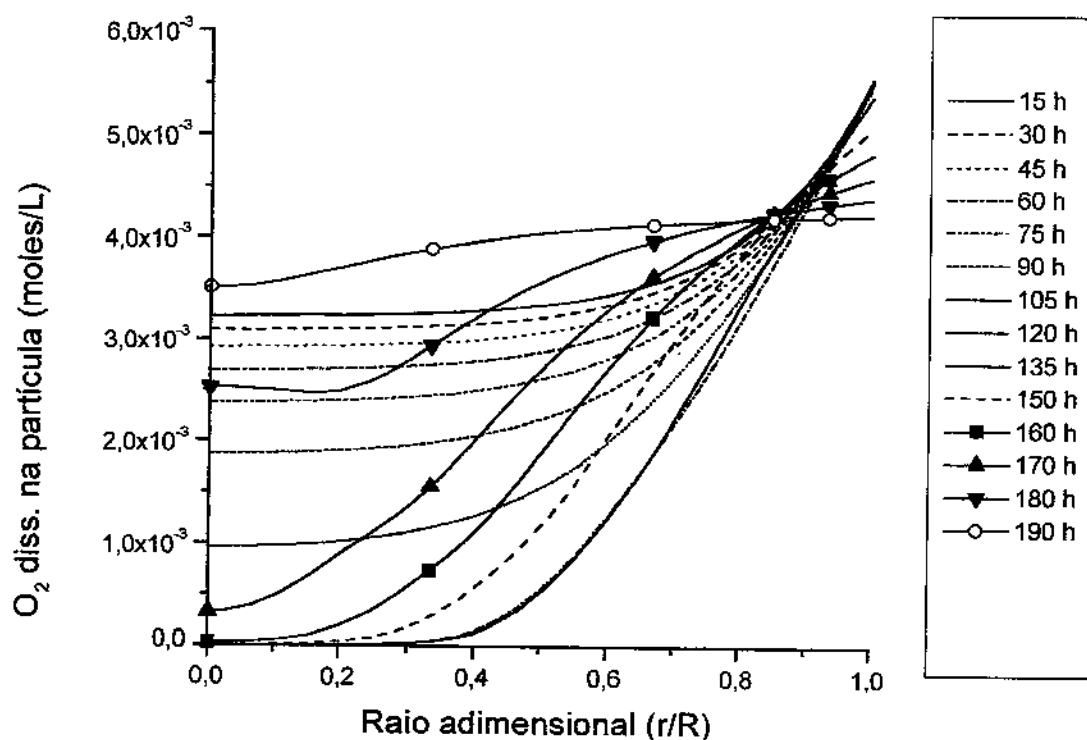
Na figura 57 os perfis se estendem do meio até a extremidade da partícula, indicando que a enzima está agindo de forma diferente em comparação com o processo com  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles}.\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (figura 25). A enzima está agindo em toda a partícula ao mesmo tempo e não em porções limitadas da mesma.





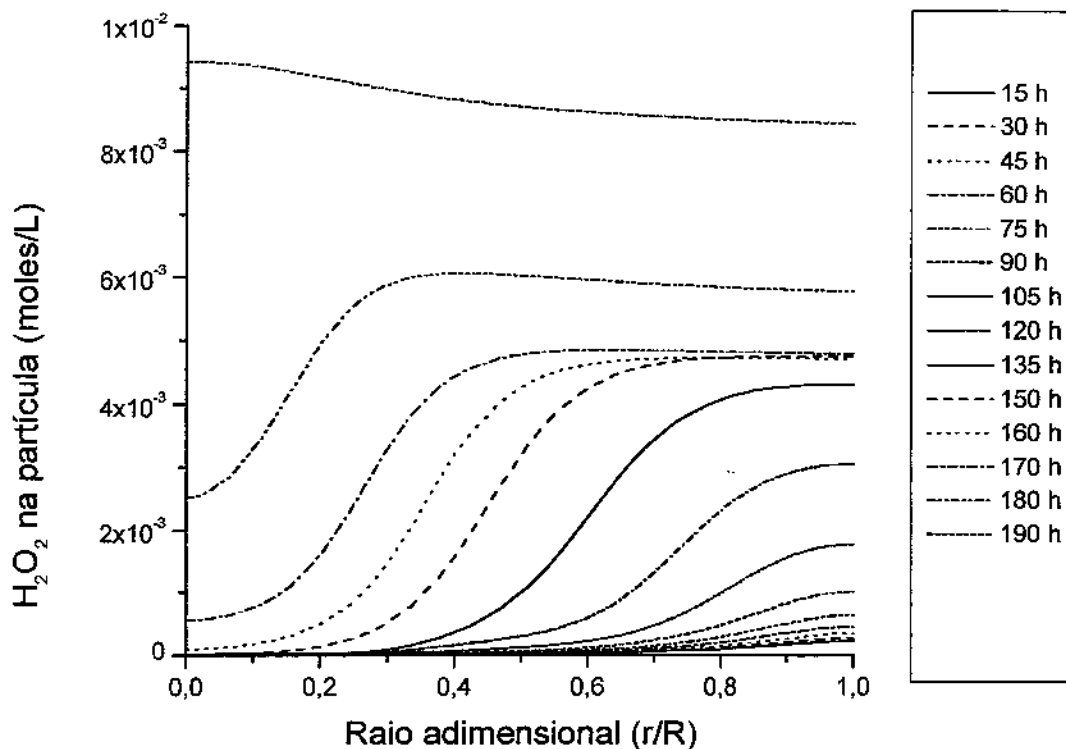
**Figura 58– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> :  $V_{MAXCAT}$  na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 58 os perfis se estendem por toda a partícula, indicando que o  $H_2O_2$  está sendo produzido em todo o interior da mesma. A degradação da catalase é contínua, porém os perfis são diferentes do processo com concentração máxima de glicose-oxidase (figura 26), os perfis ocupavam uma pequena porção da partícula, indicando que o  $H_2O_2$  era produzido em locais restritos da partícula.



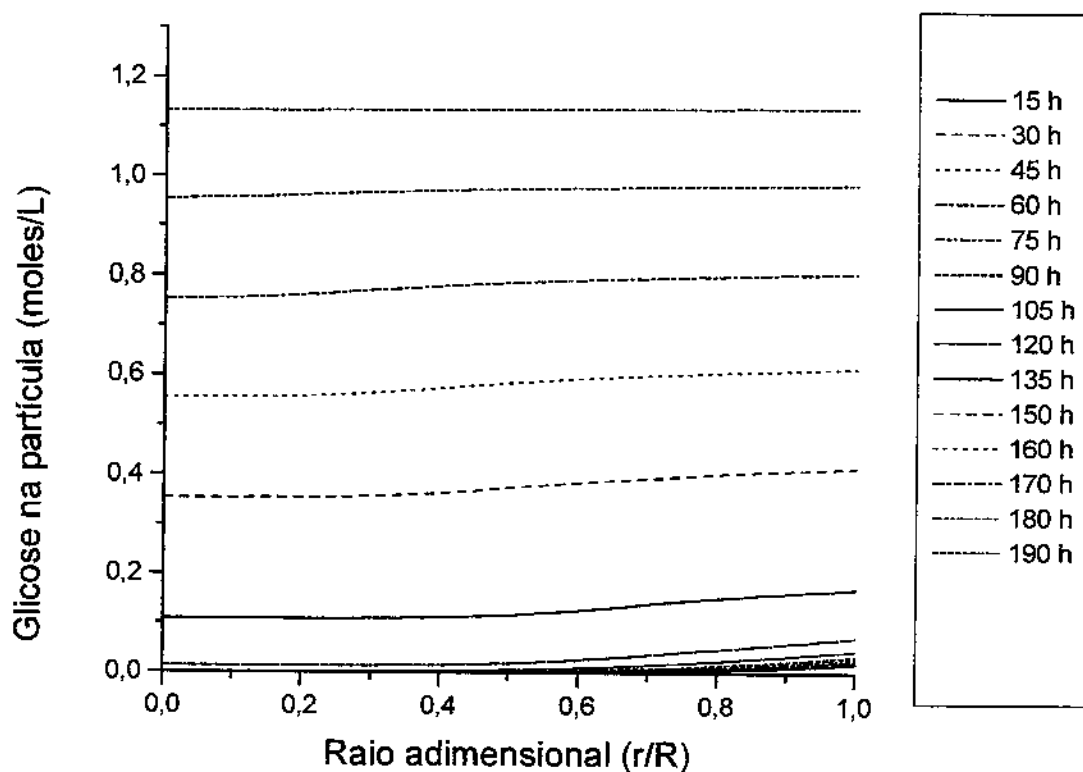
**Figura 59– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> : Concentração de  $O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 59 a concentração do  $O_2$  dissolvido na partícula diminui continuamente devido à degradação da catalase. Depois de 120 h de processamento a concentração de  $O_2$  dissolvido entre  $r/R=0,0$  e  $r/R=0,3$  chega a se anular resultando na perda de atividade da glicose-oxidase naquela região. Isso explica a repentina queda na conversão e produtividade do processo após 120 h.



**Figura 60– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 60 a concentração de  $H_2O_2$  aumenta continuamente com o tempo, mas são menores do que no processo com  $V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (figura 28). Os perfis indicam penetração mais profunda do que no processo em comparação e isso é devido à penetração maior da glicose na partícula. Essa distribuição do  $H_2O_2$  degrada as enzimas em toda a extensão da partícula mas com maior intensidade na extremidade onde há maior concentração.



**Figura 61– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 61 os perfis indicam penetração mais profunda do que no processo com concentração máxima de glicose-oxidase (figura 29). Notar que após 120 h os perfis aumentam indicando pouca atividade da glicose-oxidase.

**IX.2.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  e  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1,5M**

**Tabela 14- Parâmetros das simulações concentração de glicose na alimentação de 1,5M**

	$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
t1 – início da integração (h)	80	80
t2 – final da integração (h)	125	125
Conc.média de ác.glucônico <sup>(a)</sup>	1,43	1,42
Conc.média de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	$2,51 \times 10^{-03}$	$4,94 \times 10^{-04}$
Conversão média	0,98	0,97
Produtividade vol.média <sup>(b)</sup>	$5,28 \times 10^{-02}$	$5,23 \times 10^{-02}$
Fator de eficácia médio da glicose-oxidase	$2,48 \times 10^{-03}$	0,36

(a) – moles.L<sup>-1</sup>      (b) – moles.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>

Os dados da tabela indicam que a concentração média de ácido glucônico no reator, a conversão média da glicose em ácido glucônico e a produtividade volumétrica média são pouco diferentes nos dois processos considerados; entretanto os fatores de eficácia médio da glicose-oxidase e as concentrações médias de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são bastante diferentes para os dois processos. A concentração média de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é menor para  $V_{\text{MAXGLO}}$  menor e o fator de eficácia maior para  $V_{\text{MAXGLO}}$  menor.

### **IX.3 SIMULAÇÕES PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1 M**

Os valores das variáveis otimizadas são:

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 18,382 \text{ atm}$$

$$\text{Temperatura} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tempo de residência} = 20 \text{ h}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \text{ mm}$$

Os valores de  $V_{\text{MAXGLO}}$  são, respectivamente para cada simulação:

$$0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-1} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-2} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

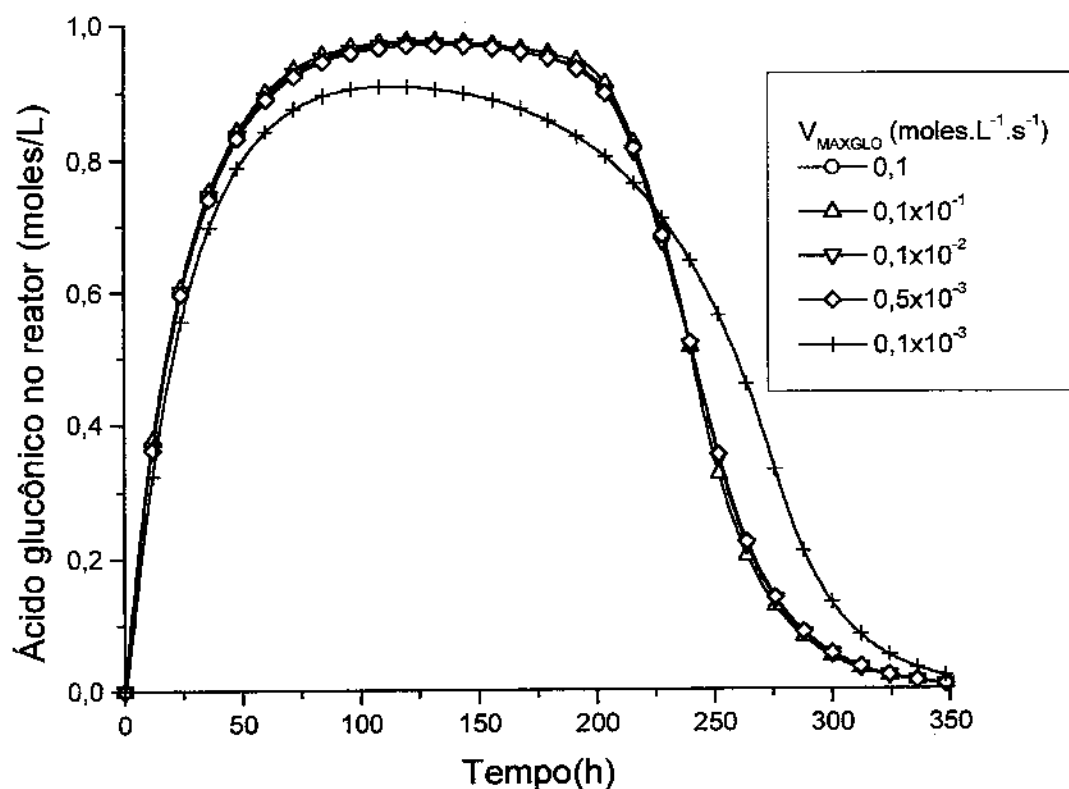
$$0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

A simulação foi realizada com 10 elementos finitos na partícula, assim havia 40 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

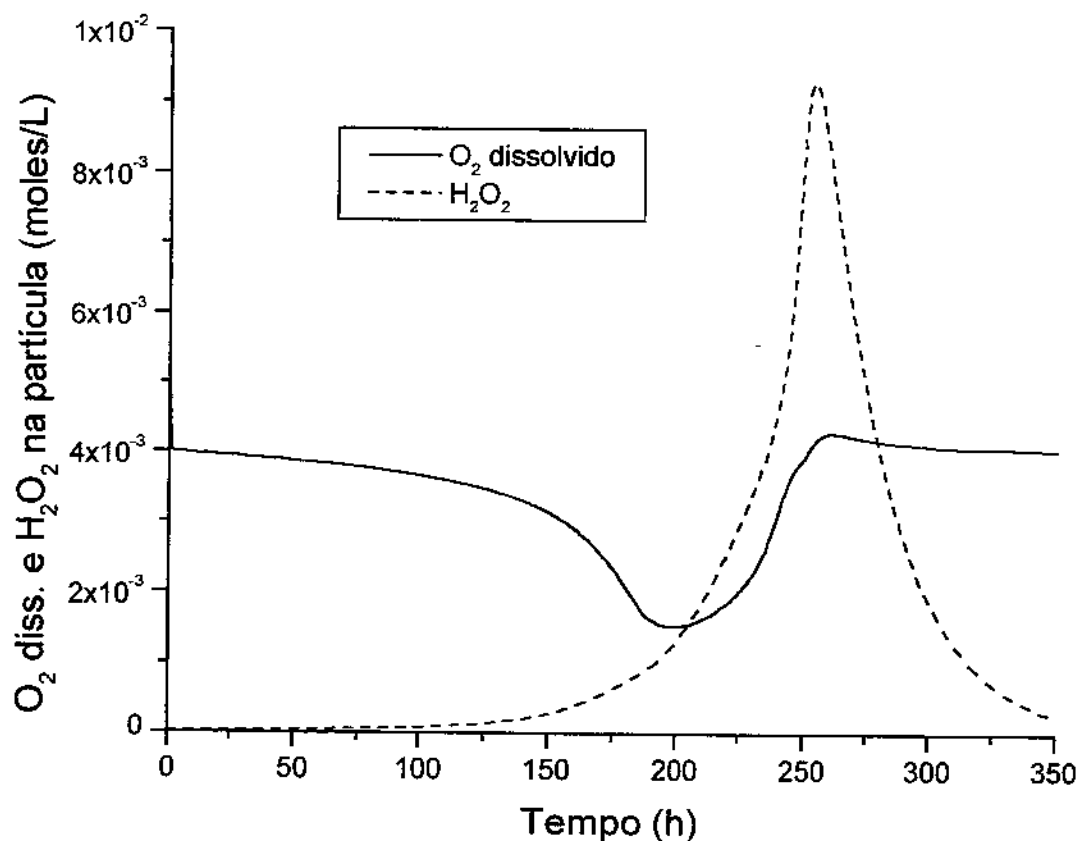
O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR

O  $V_{\text{MAXGLO}}$  ótimo será utilizado para estudar o processo como foi feito anteriormente no capítulo VIII.



**Figura 62- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M para diferentes valores de  $V_{\text{MAXGLO}}$  : Concentração de ácido glucônico no reator versus tempo**

Na figura 62 as simulações com diferentes valores de  $V_{\text{MAXGLO}}$  aparentam ser muito semelhantes: produtividades, conversões e tempo de processamento similares, com exceção daquela com  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,10 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> que apresenta produtividade e conversão inferiores aos demais. Então deve ser escolhido como ótimo do processamento  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

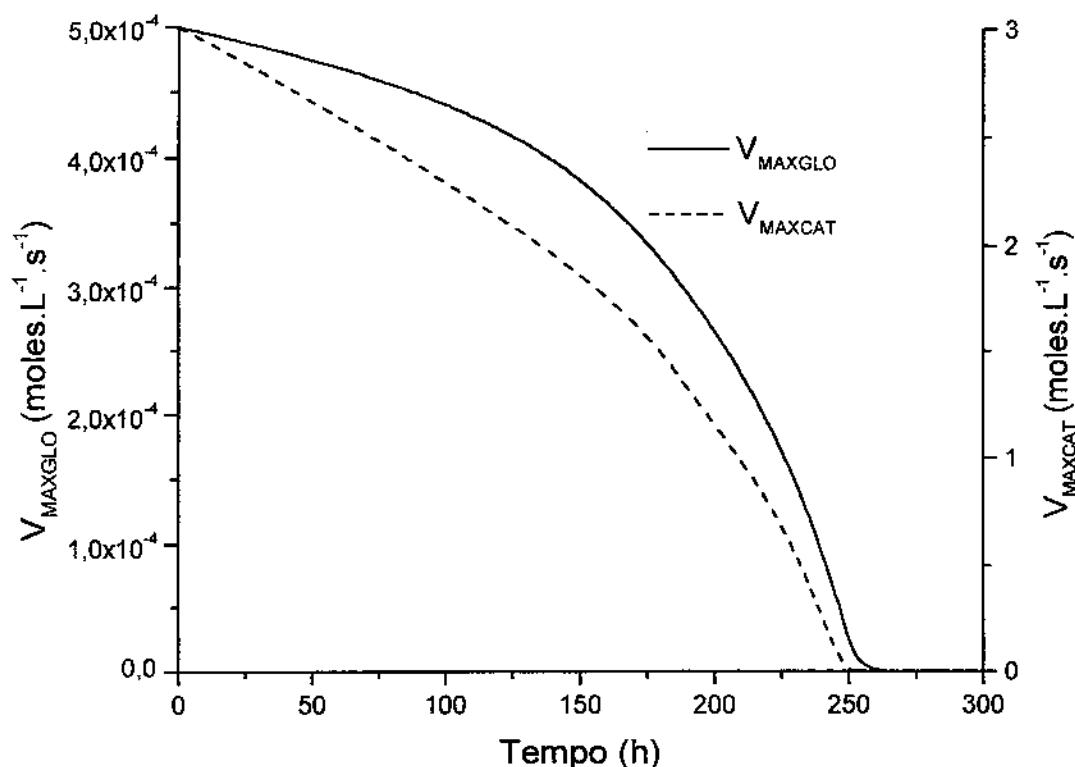


**Figura 63- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  dissolvido na partícula versus tempo**

A figura 62 se assemelha aos 2 processos anteriores com concentração de glicose na alimentação de 2M e 1,5M. A diferença seria o tempo de processamento, maior do que os processos anteriores. Os intervalos de variação do  $\text{O}_2$  dissolvido e do  $\text{H}_2\text{O}_2$  também são semelhantes aos dos 2 processos anteriores. As 2 curvas da figura 63 são reflexo do que acontece com a catalase, que é degradada continuamente no tempo, provocando aumento na concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ao mesmo tempo deixando de restituir o  $\text{O}_2$  dissolvido. Esse último

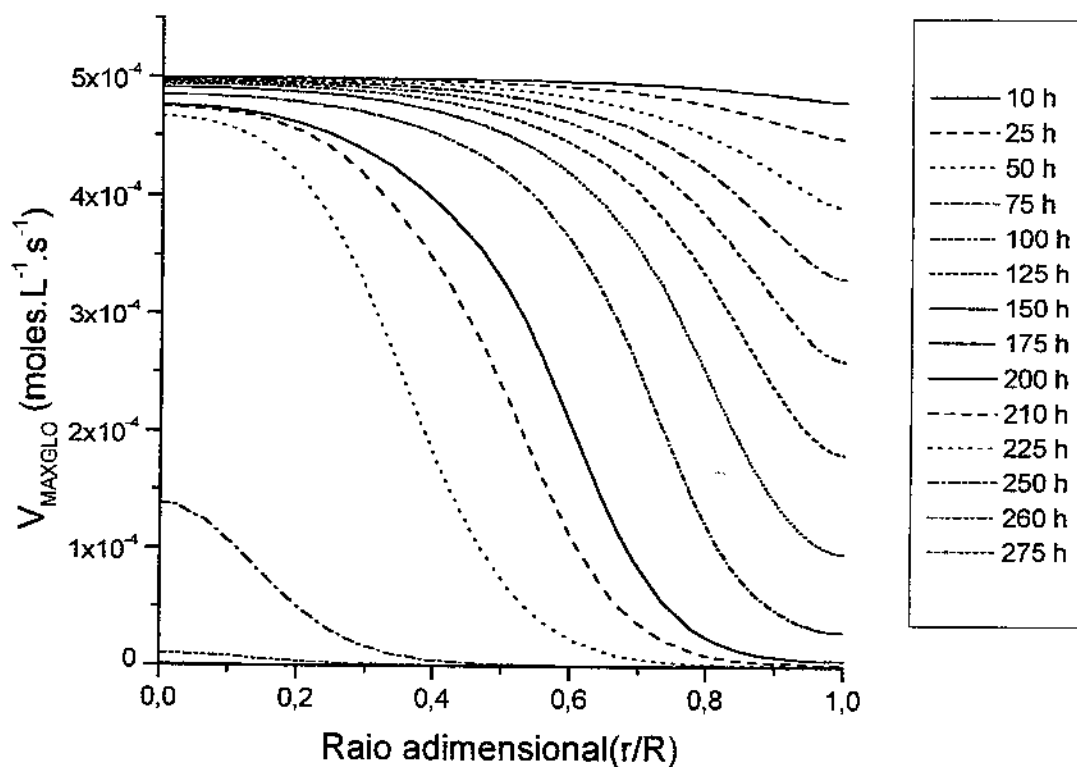


fato pode ser observado pela redução da concentração do  $O_2$  dissolvido aos 190 h do processamento.



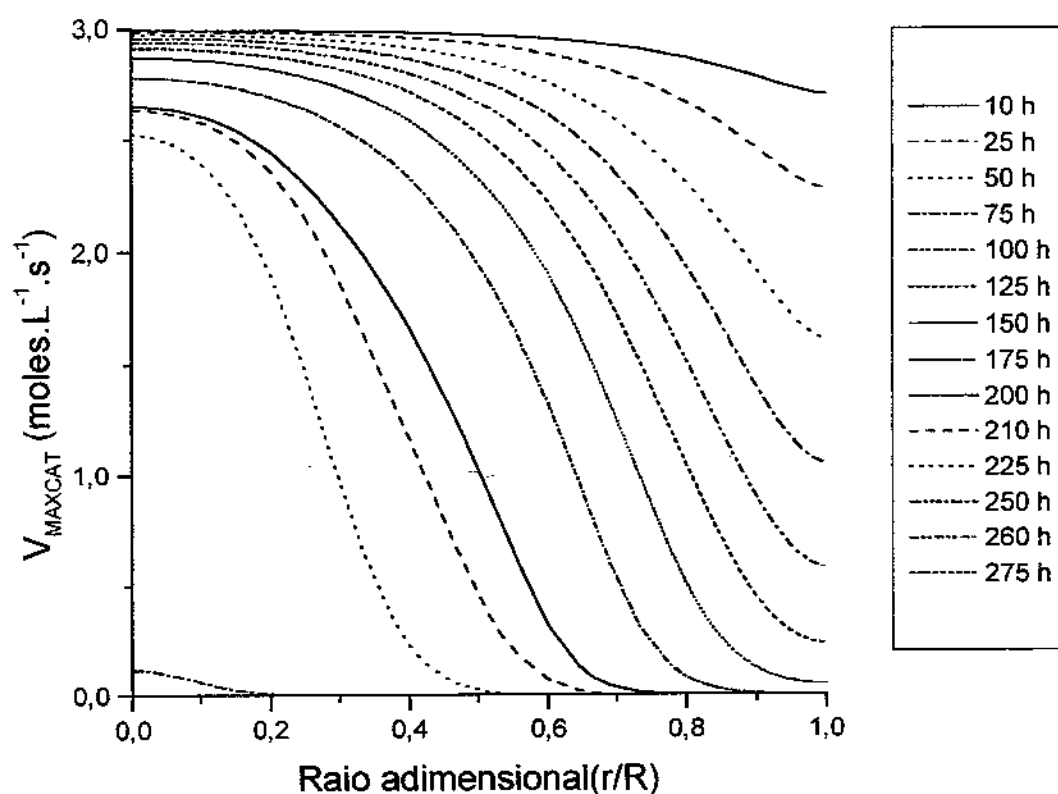
**Figura 64– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> :  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  versus tempo**

Na figura 64 aos 192 h de processamento ainda há 57,78% de glicose-oxidase e 42,99% de catalase em relação às suas concentrações iniciais. Entretanto depois há perda de produtividade e baixa na conversão do processo, isso pode ser explicado pela perda da atividade de glicose-oxidase devido à baixa concentração de  $O_2$  dissolvido, que chega a se anular nas proximidades do meio da partícula (figura 67).



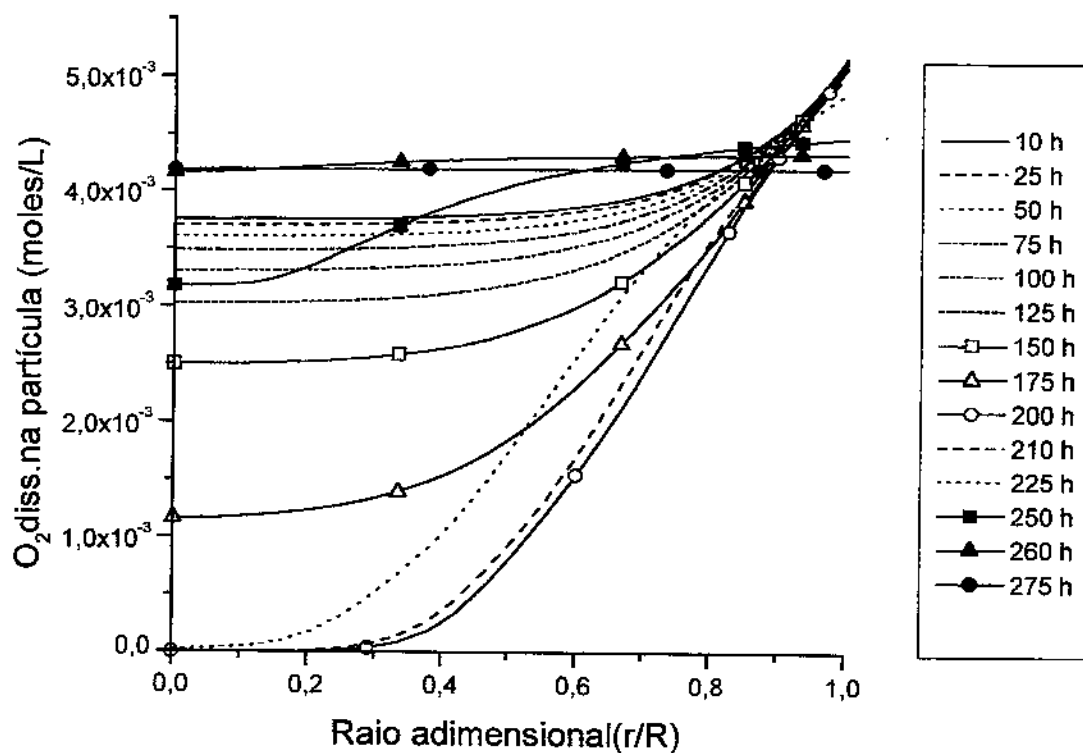
**Figura 65– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  :  $V_{MAXGLO}$  na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 65 os perfis se estendem do meio da partícula até sua extremidade, indicando que a reação da glicose-oxidase acontece em todo seu interior. Por essa razão a produtividade e conversão são semelhantes aos do processo com concentração máxima de glicose-oxidase. Depois de 192 h de processamento, apesar da existência de quantidade razoável da enzima, a produtividade e a conversão declinam rapidamente, por causa da perda de atividade da glicose-oxidase, devido à falta de  $O_2$  dissolvido em regiões próximas ao centro da partícula (figura 67).



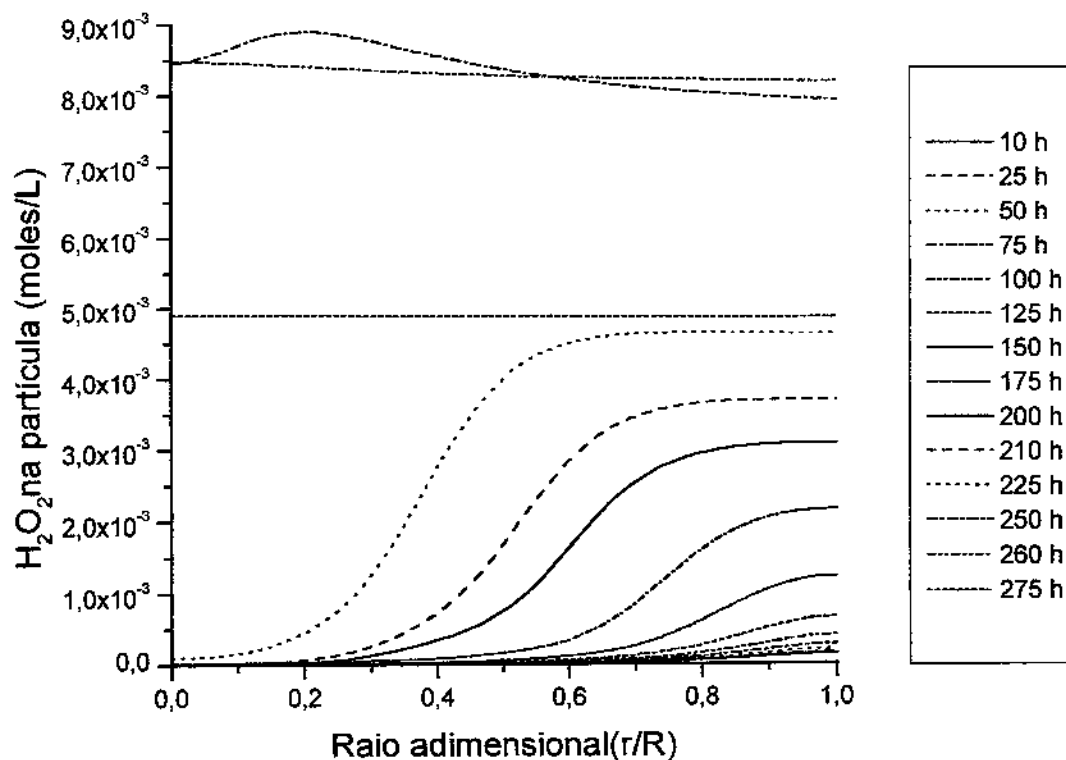
**Figura 66– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  :  $V_{MAXCAT}$  na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 66 a catalase se degrada continuamente com o tempo, a degradação é mais pronunciada nas extremidades da partícula onde a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é maior. Mas a catalase se degrada também no meio da partícula, mesmo nas hora iniciais do processamento, indicando produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nessa posição. Esse fato só acontece no processamento com  $V_{MAXGLO} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (figura 34 ) na últimas horas do processo.



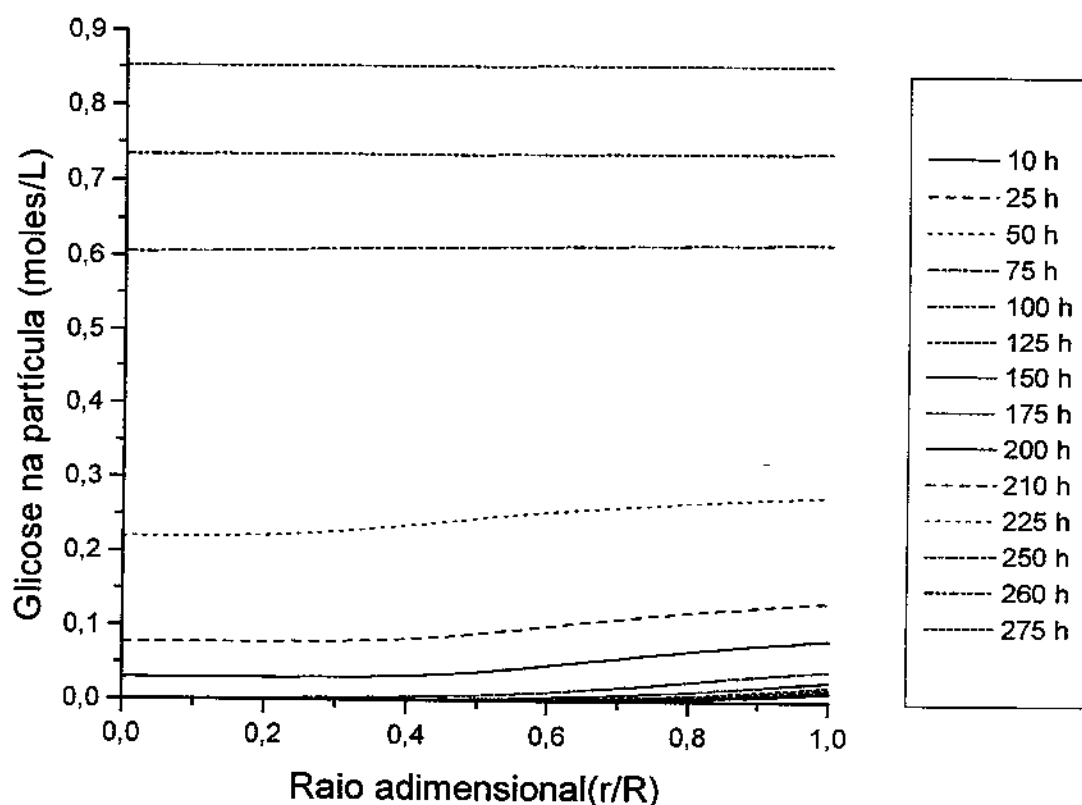
**Figura 67– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 67 os perfis de concentração do  $O_2$  dissolvido diminuem com a degradação da catalase; após 200 h de processamento a região central da partícula entre  $r/R=0,0$  e  $r/R=0,25$  apresenta concentração nula de  $O_2$  dissolvido o que resulta em perda de atividade da glicose-oxidase na região referida, isso por sua vez provoca queda na produtividade e conversão do processo.



**Figura 68– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles. $L^{-1}.s^{-1}$  : Concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 68 a concentração do  $H_2O_2$  cresce continuamente com tempo, provocando degradação das enzimas, principalmente nas extremidades onde a concentração é maior. Os perfis indicam que a produção de  $H_2O_2$ , desde as primeiras horas do processamento se estende por toda a partícula. Depois de 225 h a concentração de  $H_2O_2$  cresce rapidamente destruindo prontamente as enzimas.



**Figura 69– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 1M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 69 os perfis indicam grande penetração da glicose na partícula já nas primeiras horas do processamento, devido à baixa concentração da glicose-oxidase, provocando o aparecimento do  $\text{H}_2\text{O}_2$  também por toda a partícula. Pela figura depois de 175 h, as concentrações da glicose no interior da partícula crescem rapidamente, indicando que a glicose-oxidase perdeu atividade. Depois a concentração da glicose cresce ainda mais devido à destruição das enzimas.

**IX.3.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  e  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 1M**

**Tabela 15- Parâmetros das simulações para concentração de glicose na alimentação de 1M**

	$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
t1 – início da integração (h)	85	85
t2 – final da integração (h)	192	192
Conc.média de ác.glucônico <sup>(a)</sup>	0,97	0,96
Conc.média de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	$1,42 \times 10^{-03}$	$3,18 \times 10^{-04}$
Conversão média	0,98	0,97
Produtividade vol.média <sup>(b)</sup>	$3,534 \times 10^{-02}$	$3,50 \times 10^{-02}$
Fator de eficácia médio da glicose-oxidase	$2,79 \times 10^{-03}$	0,32

(a) – moles.L<sup>-1</sup>      (b) – moles.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>

Os dados da tabela indicam que a concentração média de ácido glucônico no reator, a conversão média da glicose em ácido glucônico e a produtividade volumétrica média são pouco diferentes nos dois processos considerados. Entretanto os fatores de eficácia médio da glicose-oxidase e as concentrações médias de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são bastante diferentes para os dois processos; a concentração média de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é menor para  $V_{\text{MAXGLO}}$  menor e o fator de eficácia maior para  $V_{\text{MAXGLO}}$  menor.

#### **IX.4 SIMULAÇÕES PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5 M**

Os valores das variáveis otimizadas são:

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{Pressão} = 11,135 \text{ atm}$$

$$\text{Temperatura} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tempo de residência} = 20 \text{ h}$$

$$\text{Fração de sólidos no reator} = 0,20$$

$$\text{Raio da partícula} = 0,5 \text{ mm}$$

Os valores de  $V_{\text{MAXGLO}}$  são, respectivamente para cada simulação:

$$0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-1} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,1 \times 10^{-2} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

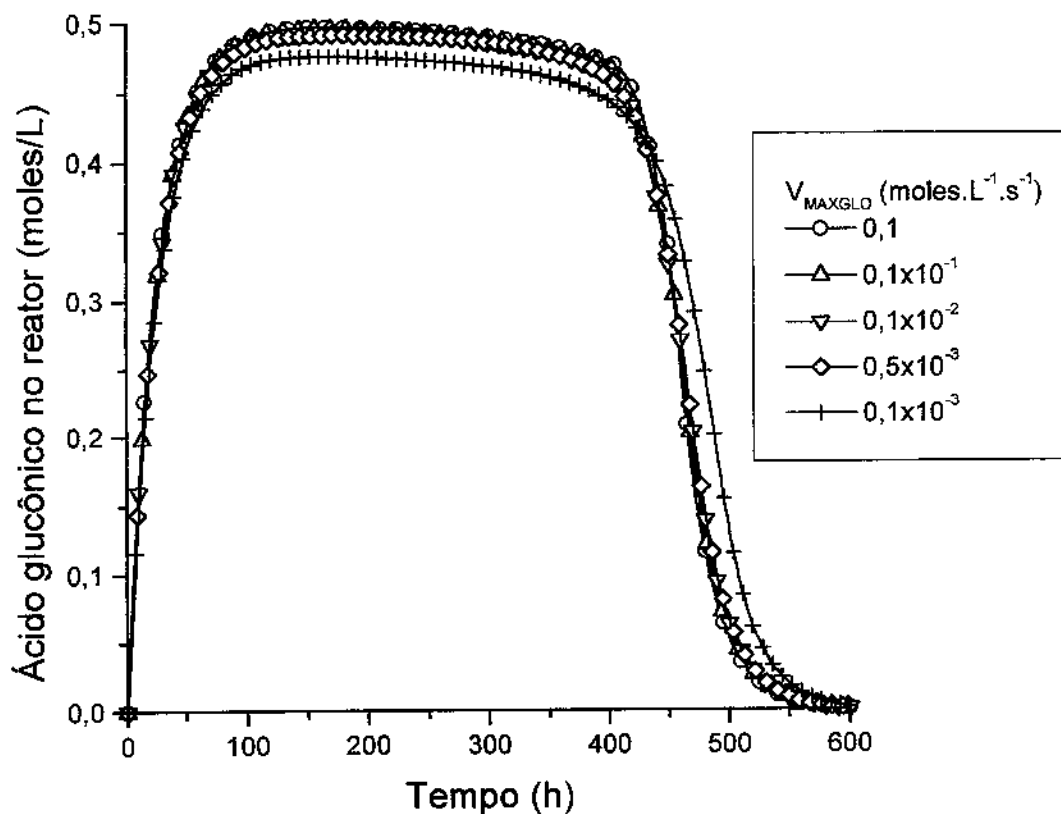
$$0,1 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

A simulação foi realizada com 10 elementos finitos na partícula, assim havia 40 pontos na partícula, onde as concentrações das substâncias e das enzimas devem ser calculadas. Além disso havia mais quatro equações para calcular as concentrações de glicose,  $\text{O}_2$  dissolvido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido glucônico no reator.

O programa para fazer a simulação constava de um programa principal, onde os dados iniciais eram declarados, o número de elementos na partícula, o posicionamento dos elementos na partícula, os arquivos onde seriam gravados os dados da simulação, as subrotinas internas para calcular a integral dos vários parâmetros indicados no início do capítulo. No programa principal estava a chamada para a subrotina DIVPAG para resolver o sistema de equações diferenciais do processo, por sua vez ela chama a subrotina que calcula as derivadas das equações do processo e as concentrações das substâncias no centro, no extremo da partícula e nas junções dos elementos, que forma um sistema tridiagonal de equações lineares, e que são resolvidas por meio da subrotina DLSLTR.

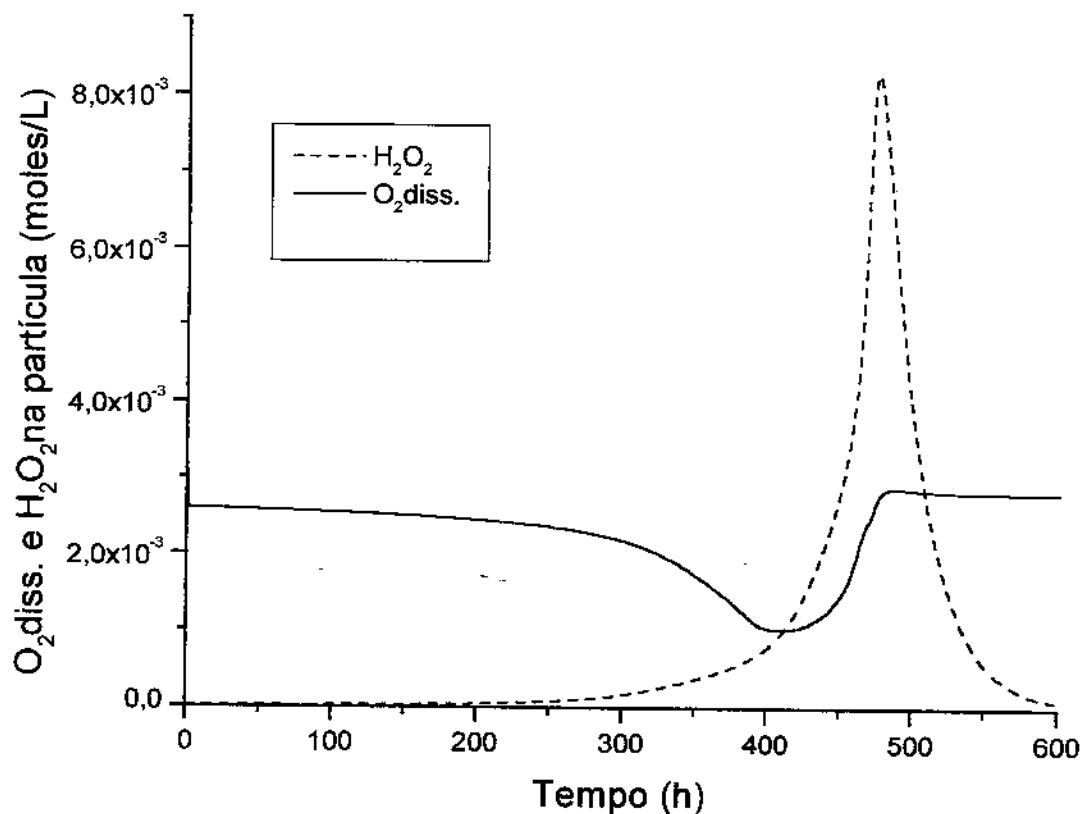


O  $V_{MAXGLO}$  ótimo será utilizado para estudar o processo como foi feito anteriormente no capítulo VIII.



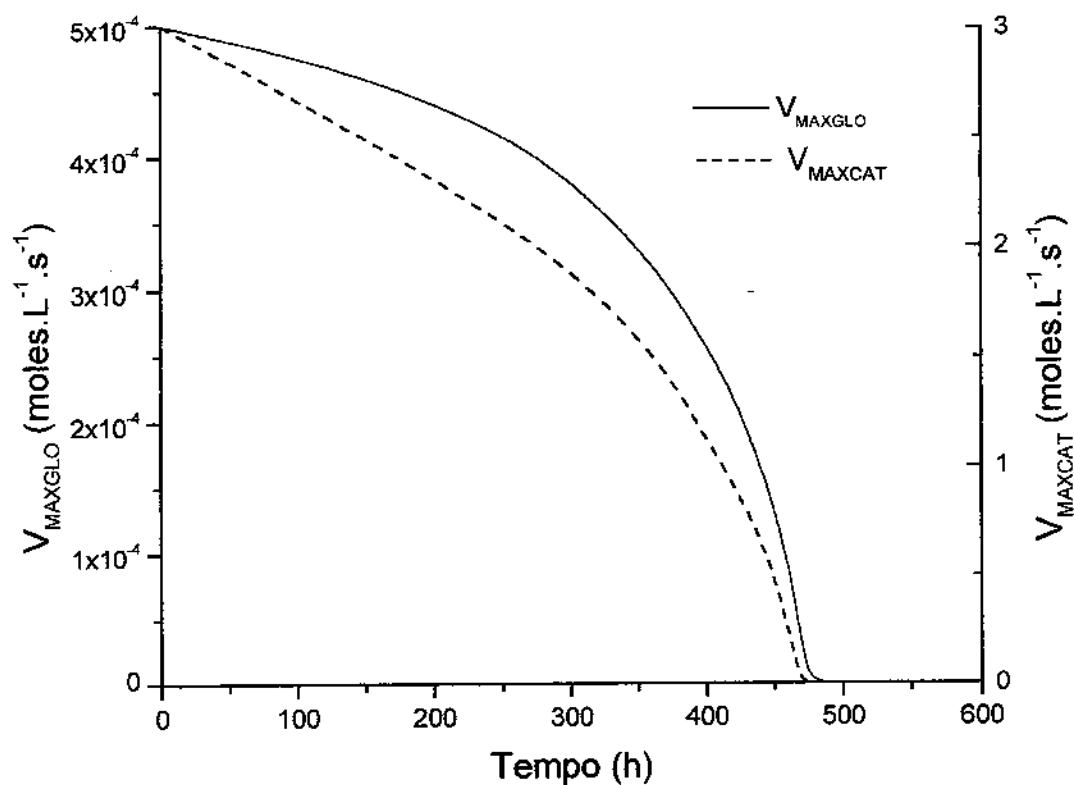
**Figura 70- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M para diferentes valores de  $V_{MAXGLO}$  : Concentração de ácido glucônico no reator versus tempo**

Na figura 70 as simulações para diferentes valores de  $V_{MAXGLO}$  são semelhantes com exceção daquele com  $V_{MAXGLO} = 0,1 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> que apresenta produtividade e conversão inferiores aos demais processamentos. Para um processo otimizado em relação à glicose-oxidase deve ser escolhido  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.



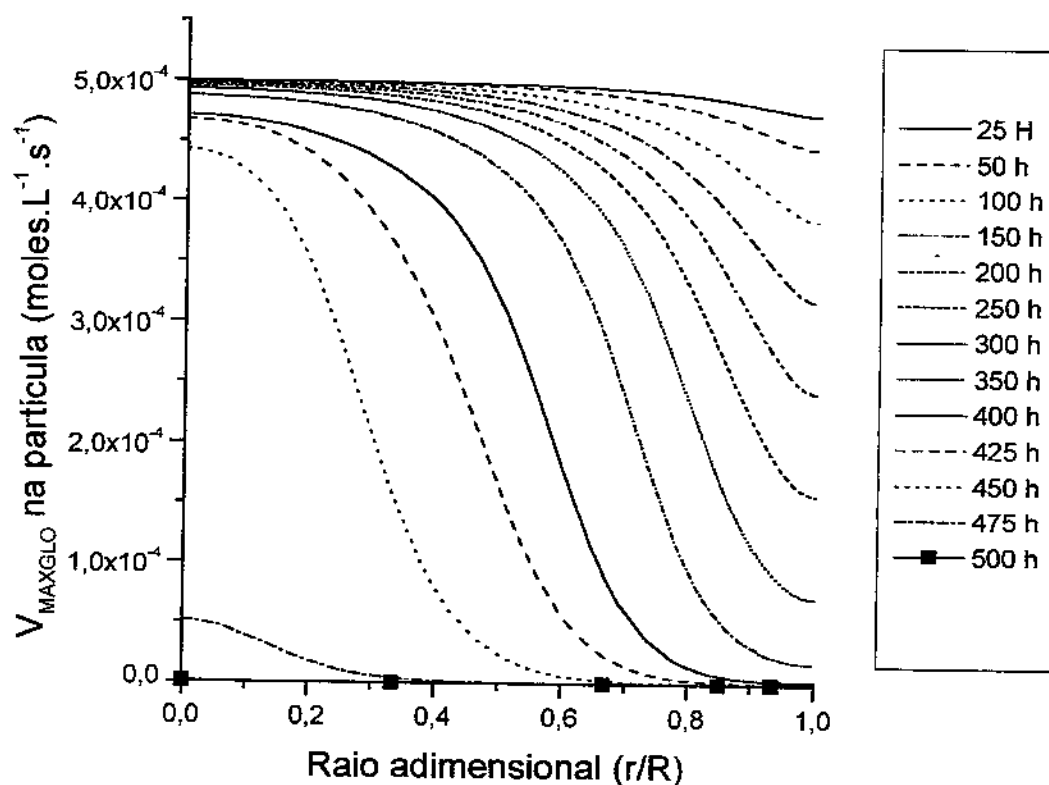
**Figura 71- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $H_2O_2$  e  $O_2$  dissolvido na partícula versus tempo**

Na figura 71 as curvas são semelhantes às simulações anteriores. A grande diferença é o maior tempo de processamento. O pico de  $H_2O_2$  aos 475 h de processamento é devido à ação residual da glicose-oxidase na ausência da catalase e a depressão do  $O_2$  dissolvido é devido ao desaparecimento da catalase que impede a regeneração do  $O_2$  dissolvido pela degradação do  $H_2O_2$ . O aumento de  $O_2$  depois de 450 h é devido à difusão do  $O_2$  do ar aspergido no reator.



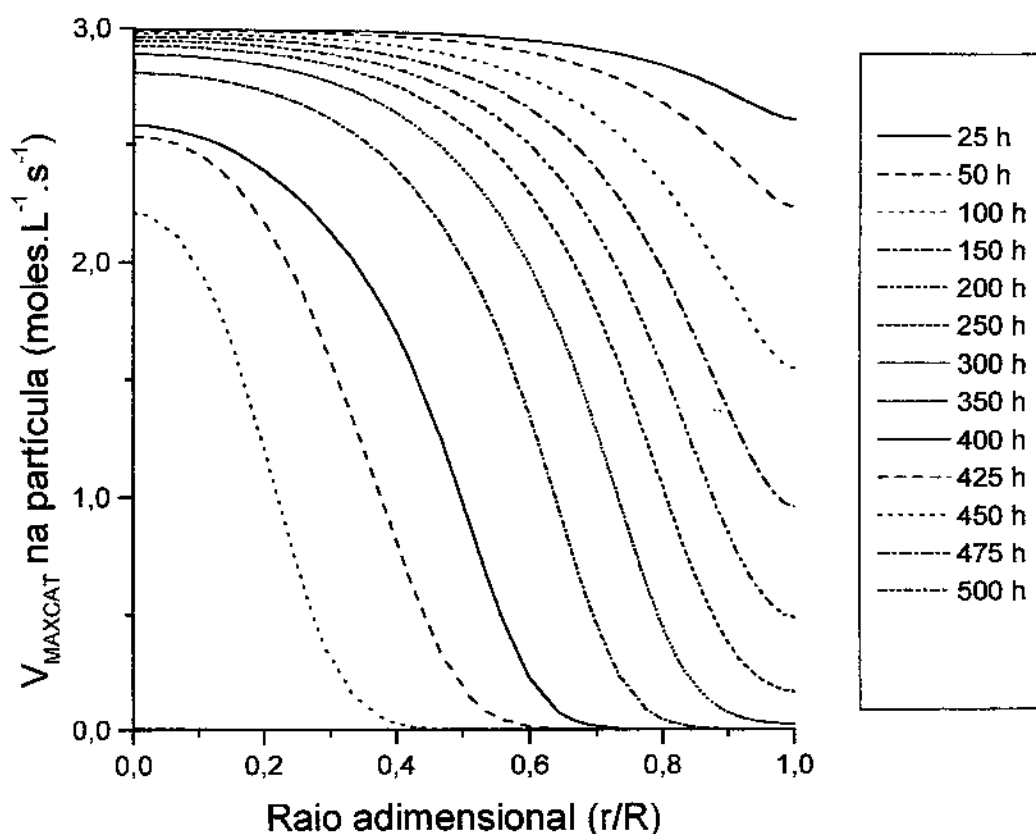
**Figura 72– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  :  $V_{MAXGLO}$  e  $V_{MAXCAT}$  versus tempo**

Na figura 72 no tempo de 390 h de processamento 54,56% da glicose-oxidase e 40,71% da catalase originais estão presentes, porém depois a produtividade e conversão diminuem rapidamente (figura 70 ), apesar da presença de quantidade significativa da glicose-oxidase. O fato do  $\text{O}_2$  dissolvido se anular nas proximidades do meio da partícula (figura 75) depois de 400 h causa perda de atividade na glicose-oxidase diminuindo a produtividade e a conversão.



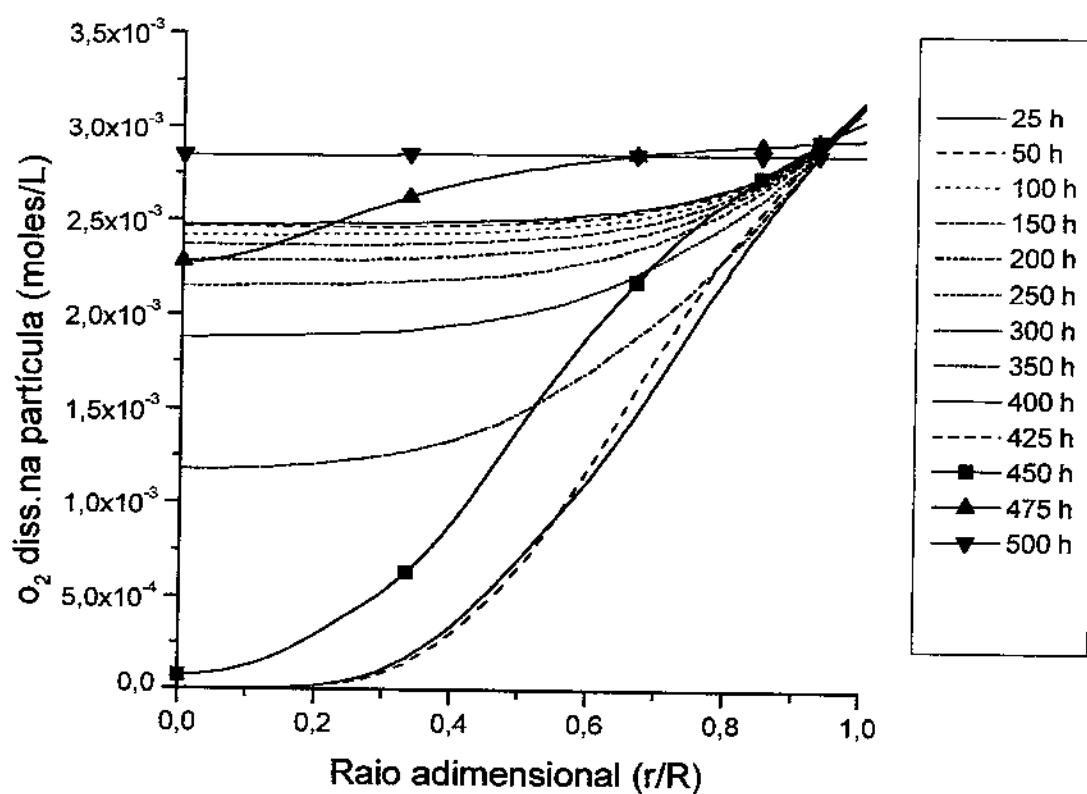
**Figura 73– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  :  $V_{MAXGLO}$  na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 73 os perfis se estendem do meio até a extremidade da partícula, indicando que a glicose está reagindo com a glicose-oxidase ao longo de toda a partícula e não apenas em porções limitadas como acontecia no processo com concentração máxima de glicose-oxidase (figura 41). Depois de 390 h de processamento a concentração do  $O_2$  dissolvido na região entre  $r/R=0,0$  e  $r/R=0,2$  se anula (figura 75), então a atividade da glicose-oxidase nessa região também se anula, provocando perda repentina de produtividade e baixa conversão. Depois há crescimento na concentração do  $H_2O_2$  resultando na extinção das 2 enzimas.



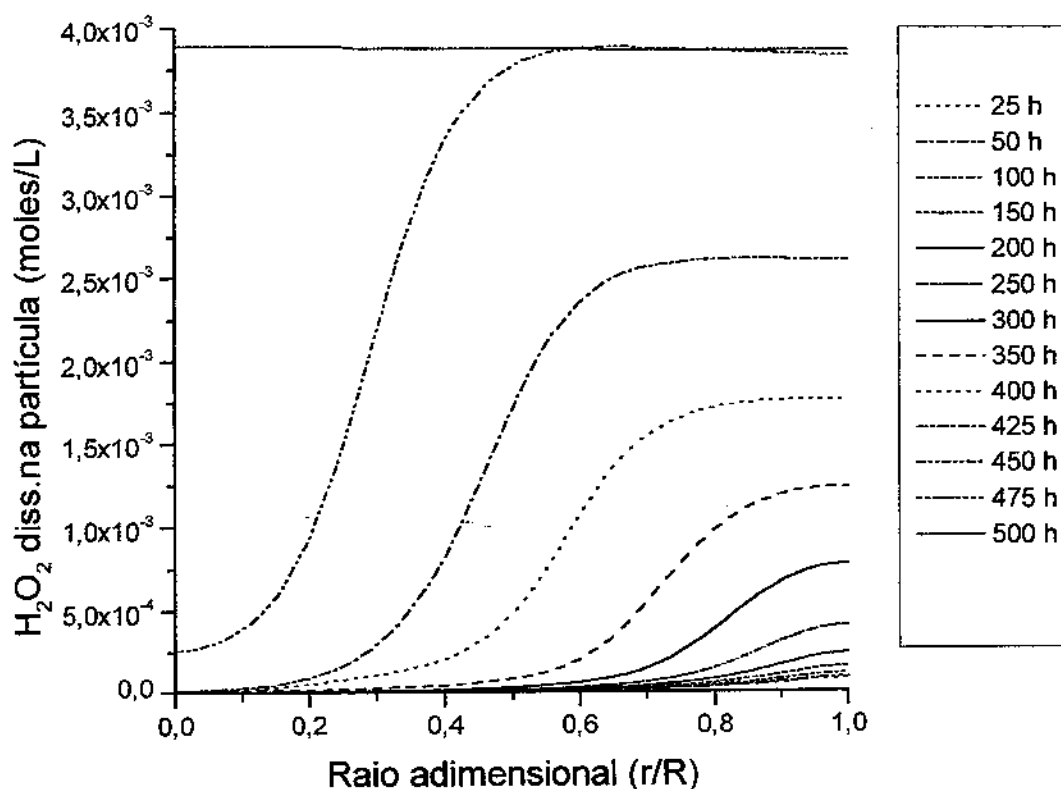
**Figura 74- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  :  $V_{MAXCAT}$  na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 74 a catalase se degrada continuamente ao longo de toda a partícula e depois de 390 h de processamento a enzima não consegue degradar todo o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a quantidade de  $\text{O}_2$  dissolvido diminui, o que provoca queda na atividade da glicose-oxidase. Apesar da pequena atividade desta última enzima ela consegue consumir glicose e produzir  $\text{H}_2\text{O}_2$  em quantidade suficiente para destruir ambas enzimas.



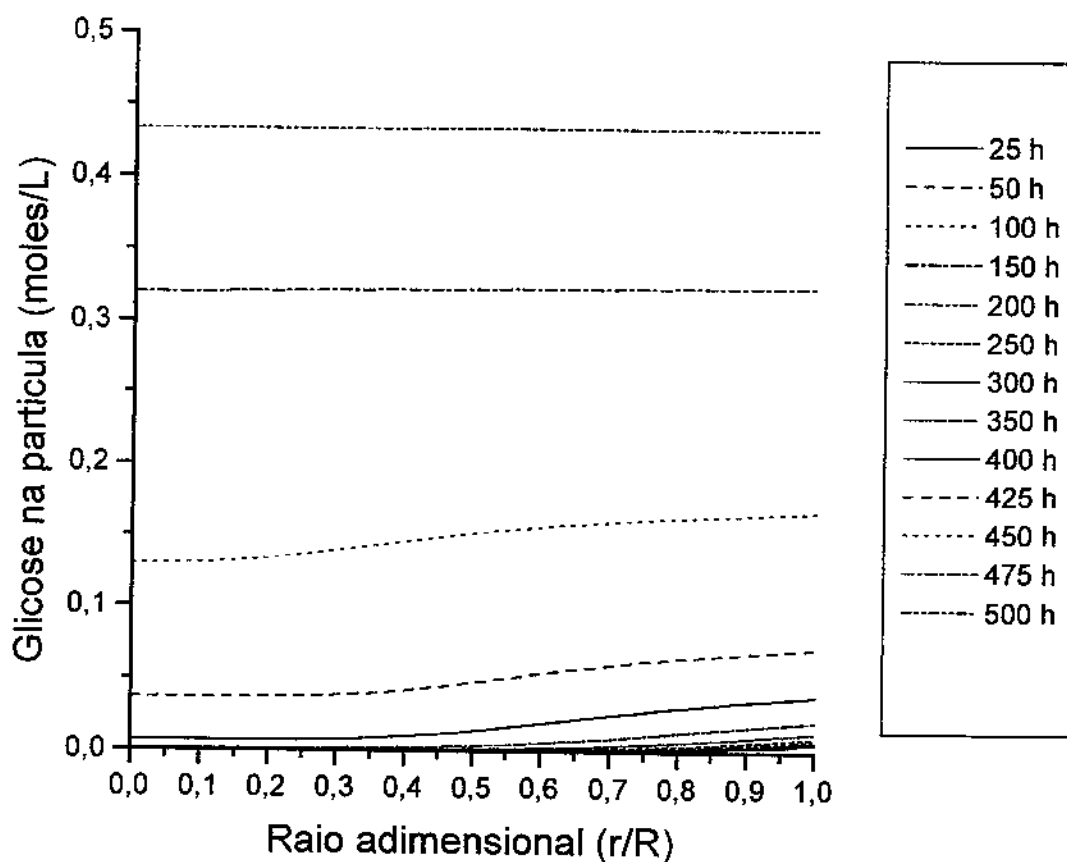
**Figura 75– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 75 os perfis da concentração do  $O_2$  dissolvido mostram que a concentração diminui no interior da partícula por causa da destruição da catalase e depois de 390 h a concentração se anula nas proximidades do meio da partícula. O posterior aumento depois das 450 h é devido à difusão do  $O_2$  do ar aspergido no reator. As faixas de variação do  $O_2$  dissolvido são menores do que nos processos anteriores por causa da pressão menor do ar no reator.



**Figura 76– Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de  $H_2O_2$  dissolvido na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 76 o aumento da concentração do  $H_2O_2$  com o tempo no interior da partícula é devido à degradação contínua da catalase com o tempo. Depois de 390 h a concentração sobe rapidamente provocando a destruição das 2 enzimas.



**Figura 77- Simulação para concentração de glicose na alimentação de 0,5M com  $V_{MAXGLO} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : Concentração de glicose na partícula versus tempo e raio adimensional**

Na figura 77 devido a baixa concentração da glicose-oxidase, a penetração da glicose na partícula é maior do que no processo com concentração máxima da enzima. Depois de 390 h, as concentrações da glicose começam a aumentar no interior da partícula, indicando baixa atividade da glicose-oxidase devido à falta de  $O_2$  dissolvido e logo depois a destruição total das 2 enzimas pelo aumento do  $H_2O_2$ .



**IX.4.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS COM  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  e  $V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  PARA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NA ALIMENTAÇÃO DE 0,5M**

**Tabela 16- Parâmetros das simulações para concentração de glicose na alimentação de 0,5M**

	$V_{\text{MAXGLO}} = 0,1$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3}$ (moles.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
t1 – início da integração (h)	104	104
t2 – final da integração (h)	390	390
Conc.média de ác.glucônico <sup>(a)</sup>	0,49	0,49
Conc.média de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	$6,15 \times 10^{-04}$	$1,59 \times 10^{-04}$
Conversão média	0,98	0,97
Produtividade vol.média <sup>(b)</sup>	$1,77 \times 10^{-02}$	$1,75 \times 10^{-02}$
Fator de eficácia médio da glicose-oxidase	$4,06 \times 10^{-03}$	0,28

(a) – moles.L<sup>-1</sup>      (b) – moles.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>

Os dados da tabela indicam que a concentração média de ácido glucônico no reator, a conversão média da glicose em ácido glucônico e a produtividade volumétrica média são pouco diferentes nos dois processos considerados; entretanto os fatores de eficácia médio da glicose-oxidase e as concentrações médias de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são bastante diferentes para os dois processos; a concentração média de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é menor para  $V_{\text{MAXGLO}}$  menor e o fator de eficácia maior para  $V_{\text{MAXGLO}}$  menor.

## **IX.5 CONCLUSÕES SÔBRE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS COM VARIAÇÃO DA GLICOSE-OXIDASE**

- Valor ótimo  $V_{\text{MAXGLO}}=0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  significa uma concentração menor da enzima e portanto uma vantagem importante para a economia do processo.
- Os processos com tempos de processamento suficientemente longos, portanto viáveis economicamente, são aqueles com concentrações de glicose na alimentação de 1M e 0,5M.
- Os processos com valor ótimo de glicose-oxidase conseguem atingir produtividade de ácido glucônico e conversão de glicose em ácido glucônico semelhantes aos processos com concentração máxima de glicose-oxidase ( $V_{\text{MAXGLO}}=0,1 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) pelo fato de que seus fatores de eficácia da enzima serem maiores.
- Processo com concentração de glicose na alimentação de 0,5M possui a vantagem de trabalhar com pressão do ar menor do que os outros processos, tornando o processo em termos operacionais mais econômico.

## X. CONCLUSÕES GERAIS

### 1) Processo

A concentração da glicose na alimentação é fator determinante na vida útil das enzimas e duração do processo. Concentrações de glicose na alimentação menores do que 1M apresentariam os melhores resultados, embora haja a necessidade de gasto maior de energia para concentrar os produtos.

Valores das variáveis otimizadas:

$$V_{\text{MAXGLO}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{MAXCAT}} = 3,0 \text{ moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Pressão do ar no reator = 2026,0 kPa para concentração de glicose 2M e 1,5M

Pressão do ar no reator = 1862,1 kPa para concentração de glicose 1M

Pressão do ar no reator = 1128,0 kPa para concentração de glicose 0,5M

Tempo de residência = 20 h

Temperatura no reator = 20°C

Fração da enzima imobilizada no reator = 0,20

Raio da partícula = 0,5 mm

### 2) Modelagem

A cinética da glicose-oxidase foi estudada com detalhes em inúmeros trabalhos e a modelagem pode ser feita de maneira satisfatória. Para a catalase, os trabalhos consultados apresentaram somente modelos empíricos, que necessitavam de dados experimentais para a determinação dos parâmetros desses modelos. Os fatores de tortuosidade para a glicose, O<sub>2</sub> dissolvido, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido glucônico foram determinados através de dados experimentais.

A discretização das derivadas espaciais pelo método de colocação ortogonal com utilização de elementos finitos permitiu uma boa flexibilidade na localização dos pontos internos da partícula e portando boa precisão nos resultados obtidos.

### 3) Método numérico

A principal subrotina utilizada na solução das equações diferenciais do modelo, foi a subrotina DIVPAG da biblioteca IMSL. Ela se baseia no método implícito de Adams-Moulton para resolver equações diferenciais rígidas (“stiff”), com tolerância de  $10^{-10}$ . A subrotina DLSLTR para resolver equações lineares tridiagonal foi empregada.

### 4) Otimização

Devido ao longo tempo consumido para cada simulação, o planejamento experimental  $2^{7-3}$  foi utilizado para otimização do processo com 7 variáveis e complementadas com uso da subrotina DBCPOL da biblioteca IMSL. A adoção de uma função multiobjetiva também contribuiu para o sucesso da otimização.

### 5) Simulações

Geralmente as simulações eram feitas com 10 elementos finitos, contendo 3 pontos internos em cada elemento. A simulação durava de 30 a 70 minutos, em um microcomputador com processador Athlon de 850 Mhz e 256 Mb de memória.

## XI. SUGESTÕES FINAIS

- Obter equações de destruição da glicose-oxidase e da catalase pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais completas, que levem em conta somente a glicose-oxidase reduzida, que se degrada mais facilmente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  conforme indicam os trabalhos sobre o assunto (BUCHHOLZ & GODELMANN, 1978).
- Utilizar equações mais próximas da cinética real para a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela catalase.
- Utilizar equações da glicose-oxidase mais completas, sem considerar que os complexos formados pela glicose-oxidase reduzida e glicose-oxidase oxidada sejam constantes.
- Estudar uma estrutura de controle de processo para minimizar a destruição das enzimas, minimizando o acúmulo de  $\text{H}_2\text{O}$

## BIBLIOGRAFIA

- [1] - ANASTASSIADIS, S.; AIVASIDIS, A. ; WANDREY, C. Continuous gluconic acid fermentation with yeast like molds. **DECHEMA-Biotechnol. Conf.**; v.5, pt. B, 537-540, 1992.
- [2] - BAILEY, E. J.; CHO, Y., K.; Immobilization of glucoamylase an glucose oxidase in activated carbon: Effects of particle size an immobilization conditions on enzyme activity and effectiveness, **Biotech. & Bioeng.**, 25, 1923—1935, 1983.
- [3] - BOURDILLON, C.; LORTIE, R. ; LAVAL, J. M. ; Gluconic acid production by an immobilized glucose oxidase reactor with electrochemical regeneration of an artificial electron acceptor ; **Biotech. & Bioeng.** , 31, 553-558, 1988.
- [4] - BUCHHOLZ, K.; GODELMANN, B. Makrokinetics and operational stability of immobilized glucose oxidase and catalase. **Biotech. & Bioeng.** , vol.20, 1201-1220, 1978.
- [5] - CHO, Y. K. ; BAILEY, J. E. ; Immobilization of enzymes on activated carbon: properties of immobilized glucoamylase, glucose oxidase, and gluconolactonase; **Biotech. & Bioeng.** , 20, 1651-1665, 1978.
- [6] - CHUN, U.H.; ROGERS, P. L. The simultaneous production of sorbitol from fructose and gluconic acid from glucose using an oxireductase of *Zymomonas mobilis*, **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, 29, 1, 19-24, 1988.
- [7] - CRUEGER, A. ; CRUEGER, W. Glucose transforming enzymes . In: Fogarty, W. M. ; Kelly, C. T. (eds.). **Microbial Enzymes and Biotechnology**. London: Elsevier Applied Science, 177-226, 1983.
- [8] - DUKE, F.R.; WEIBEL, M.; PAGE, D.S.; BULGRIN, V. G.; LUTHY, J. The glucose oxidase mechanism. Enzyme activation by substrate. **Journal of American Chemical Society**, vol. 91, 3904-3909, 1969.
- [9] - FAO; International Week Commodity Prices, Sugar, [www.fao.org](http://www.fao.org), 2001.

- [10] - FIEDUREK, J. ; GROMADA, A. ; Screening and mutagenesis of molds for improvement of the simultaneous production of catalase and glucose oxidase; **Enzyme Microb. Technol.** , 20, 344-347, 1997.
- [11] - HANOVER, L.M. & WHITE, J.S. Manufacturing, composition and applications of fructose. **American Journal of Clinical Nutrition**, 58S, 724-732, 1993.
- [12] - HARTMEIER, W. Co-immobilization of enzymes and whole cells. **Food Biotechnol.**, v.4, n.1, 399-407, 1991.
- [13] - KOBAYASHI, T. ; BAN, T.; SHIMIZU, S.; OHMIYA, K.; SHIMIZU, S.; Elimination of glucose in egg white by co-immobilized glucose oxidase and catalase, **J. Ferment. Technol.**, 5, 506-510, 1978.
- [14] - KOJUHAROVA, A. ; POPOVA, Y. ; KIROVA, N.; KLISSURSKI, D.; SIMEONOV, D. ; SPASOV, L.; Characterization and application of glucose oxidase immobilized in silica hydrogel, **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 42, 95-104, 1988.
- [15] - KOZHUKHAROVA, A. ; NADEZDA, K.; POPOVA, Y.; BATSALOVA, K. ; Properties of glucose oxidase immobilized in gel of polyvinylalcohol; **Biotech. Bioeng.**, 32, 245-248, 1988.
- [16] - LOWER, M. E.; BARROS, S.; Brazil Sugar Industry Report, United States Department of Agriculture, 1999.
- [17] - MALIKKIDES, C. O.; WEILAND, R. H. ; On the mechanism of immobilized glucose oxidase deactivation by hydrogen peroxide; **Biotech. Bioeng.**, 24, 2419-2439, 1982.
- [18] - MERCER, D. G. ; O'DRISCOLL, K.F.; Kinetic modeling of a multiple immobilized enzyme system. I. Development and testing of the model; **Biotech. Bioeng.** , 23, 2447-2464, 1981.
- [19] - MESSING, R. A. ; Simultaneously immobilized glucose oxidase and catalase in controlled-pore titania; **Biotech. Bioeng.** , 16, 897-908, 1974.

- [20] - MISCHAK, H; KUBICEK, C. P.; ROEHR, M. Formation and location of glucose-oxidase in citric acid producing mycelia of *Aspergillus niger*, **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v.21, n0 1-2, 27-31, 1985.
- [21] - MOO-YOUNG, M.; BLANCH, H.W. Design of biochemical reactors, mass transfer criteria for simple and complex systems. In: **Advances in Biochemical Engineering – Reactors and Reactions**. Fiechter, A. (ed.) , vol.19, Springer Verlag, Berlin, 1-69, 1981.
- [22] - MORESI, M.; PARENTE, E. ; MAZZATURA, A. Effect of dissolved oxygen concentration on repeated production of gluconic acid by immobilized mycelia of *Aspergillus niger*. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** , v.3,n.3, 32-323, 1991.
- [23] - MOULIK, S. P.; KAHN, D. P. Viscosities of concentrated solutions of polyhydroxy nonelectrolytes, glucose, sucrose, manitol and sorbitol in relation to solute-solvent interaction and a universal viscosity equation. **Indian Journal of Chemistry**, Sect. A, 15(A), 267-272, 1977.
- [24] - MURTY, K. G. Algorithms for multiobjective models. In: **Operations Research, Deterministic Optimization Models**. NJ: Prentice Hall, 275-282, 1995.
- [25] - NAKAO, K.; KIEFNER, A. ; FURUMOTO, K.; HARADA, T. ; Production of gluconic acid with immobilized glucose oxidase in airlift reactors, **Chemical Eng. Science**, 52, 21/22, 4127-4133, 1997.
- [26] - NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. ; BRUNS, R. E. , **Planejamento e otimização de experimentos**, Editora da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1995.
- [27] - NORRIS, R.S. **Selected Tables of Physical Properties of Sugar Solutions**. The British Food Manufacturing Industries Research Association, U.K., 87, 1967.
- [28] - PARKER, J. W.; SCHWARTZ, C. S., Modeling the kinetics of immobilized glucose oxidase, **Biotech. Bioeng.** , 30, 724-735, 1987.



- [29] - PETRUCCIOLI, M. ; PICCIONI, P. ; FENICE, M.; FEDERICI, F. Glucose-oxidase, catalase, and gluconic acid production by immobilized mycelium of *Penicillium variable* P16; **Biotechnol. Lett.**; 16,9, 939-942, 1994.
- [30] - PITCHER JR., W. H.(ed.); **Immobilized Enzymes for Food Processing**, CRC Press, Boca Raton, Florida, 196-209, 1980.
- [31] - POEHLAND, H. D.; SCHIERZ, V. ; SCHUMANN, R. Optimization of gluconic acid synthesis by removing limitations and inhibitions, **Acta Biotechnol.**,13,3, 257-268,1993.
- [32] - PRENOSIL, J. E.; Immobilized glucose oxidase-catalase and their deactivation in a differential-bed loop reactor; **Biotech. & Bioeng.** , 21, 89-109, 1979.
- [33] - RAMACHANDRAN, K. B.; PERMULTER, D. D. ; Effects of immobilization on kinetics of enzyme-catalyzed reactions. I. Glucose oxidase in a recirculation reactor system, **Biotech. & Bioeng.**, 8, 669-684, 1976.
- [34] - REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of gases and liquids** (4<sup>th</sup> ed.), McGraw-Hill Book Company, New York, 611, 1987.
- [35] - REUSS, M.; BUCHHOLZ, K. Analysis of the coupled transport, reaction, and deactivation phenomena in the immobilized glucose-oxidase and catalase system. **Biotech. & Bioeng.**, v.21, 2061-2081, 1979.
- [35] - RICE,R. G. & DO, D. D., **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**, John Wiley & Sons,Inc, N.Y., 593-615, 1995a.
- [36] - RICE,R. G. & DO, D. D., **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**, John Wiley & Sons,Inc, N.Y., 289-293, 1995b.
- [37] - RICE,R. G. & DO, D. D., **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**, John Wiley & Sons,Inc, N.Y., 285-289, 1995c.

- [38] - RICHTER, G.; HEINECKER, H.; Conversion of glucose into gluconic acid by means of immobilized glucose oxidase, **Starch** , 31, 12, 418-422, 1979.
- [39] - ROHR, M.; KUBICEK, C. P. Gluconic acid, in : **Biotechnology**; eds. REHEN,H.J.; REED, G., Verlag Chemie, Weinheim, vol.3, 454-465, 1983.
- [40] - ROSENBERG, M.; SVITEL, J.; STURDIK, E.; ROSENBERGOVA, I.; Gluconic acid production by *Aspergillus niger* with oxygen supply by hydrogen peroxide; **Bioprocess Bioeng.**, 7, 7, 309-313, 1992.
- [41] - SADA, E.; KATOH, S.; SHIOZAWA, M.; MATSUI, I. ; Rates of glucose oxidation with a column reactor utilizing a magnetic field, **Biotech. Bioeng.** , 25, 2285-2292, 1983.
- [42] - SAKURAI, H.; LEE, H.W.; SATO, S.; MUKATA, S.; TAKAHASHI, J.; Gluconic acid production at high concentrations by *Aspergillus niger* immobilized on a nonwoven fabric; **J. Ferm. Technol.** ; 67, 6, 404-408, 1991.
- [43] - SCHIESSER, W. E. **The Numerical Method of Lines**, Academic Press, San Diego, 1991.
- [44] - SCHUMPE, A. ; QUICKER, G.; DECKWER, W. D. Gas solubilities in microbial culture media. In : **Advances in Biochemical Engineering**, Fiechter, A . (ed.), vol.24, Springer Verlag, 1-38, 1982.
- [45] - SEISKARI, P.; LINKO, Y. Y.; LINKO, P.; Continuous production of gluconic acid by immobilized *Gluconobacter oxydans* cell bioreactor.; **Appl. Microbiol. Biotechnol.**,21, 6, 356-360, 1985.
- [46] - SHERWOOD, T.; PIGFORD, R. L.; WILKE, C. R. **Mass Transfer**, Mcgraw-Hill Inc., New York, 28-29, 1975.
- [47] - SIGMA, **Biochemicals and Reagents for Life Science Research**, Saint Louis, 489-490, 1999 a.

- [48] - SIGMA, **Biochemicals and Reagents for Life Science Research**, Saint Louis, 229-230, 1999b.
- [49] - SPRINGFIELD SCIENTIFIC SUPPLIES, [www.springfieldsci.com](http://www.springfieldsci.com), 2001.
- [50] - TARHAN, L. ; TELEFONCU, A . Characterization of immobilized glucose oxidase/catalase and their deactivation in a fluid bed reactor; **Appl. Biochem. Biotechnol.** ; 26,1, 45-47, 1990.
- [51] - TEGGE, G. Enrichment and production of fructose from iso-syrup or invert sugar, **Starch**, 31, 12, 409-413, 1979.
- [52] - TRAEGER, M.; QAZI, G.N.; ONKEN, U.; CHOPRA, C.L.; Contribution of endo and exocellular glucose-oxidase to gluconic acid production at increased dissolved oxygen concentrations; **J. Chem. Technol. Biotechnol.** ; 50, 1, 1-11, 1991.
- [53] - TRAMPER, J.; LUYBEN, K.C.A .; VAN DEL TELL, W. J. J., Kinetic aspects of glucose oxidation by *Gluconobacter oxydans* cells immobilized in calcium alginate, **Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.**, 17,1, 13-18, 1983.
- [54] - TSE, P. H. S.; GOUGH, D. A . ; Time-dependent inactivation of immobilized glucose oxidase and catalase, **Biotech. Bioeng.** , 29, 705-713, 1987.
- [55] - USDA; Sugar and sweetener situation and outlook report, The Economic Research Service, United States Department of Agriculture, January 2000.
- [56] - VASSILEV, N.B.; VASSILEVA, M.C. ;SPASSOVA, D.I. Production of gluconic acid by *Aspergillus niger* immobilized on polyurethane foam. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v.39, n.3, 285-288,1993.
- [57] - VELIZAROV, S.; BESCHKOV, V., Production of free gluconic acid by cells of *Gluconobacter oxydans*; **Biotechnol. Lett.**; 16, 7, 715-720, 1994.
- [58] - WASSERMAN, B. P. ; HULTIN, H. O . ; JACOBSON, B. S. ; High-yield method for immobilization of enzymes, **Biotech. Bioeng.** , 22, 271-287, 1980.

[59] - WEAST, R. C. (ed.) **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. The Chemical Rubber Co., F-36, 1968a.

[60] - WEAST, R. C. (ed.) **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. The Chemical Rubber Co., F-5, 1968b.

[61] - WHITAKER, J. R. Catalase and Peroxidase, In: **Principles of Enzymology for the Food Sciences**, Whitaker, J. R., Marcell Dekker, New York, 591-604, 1972b.

[62] - WHITAKER, J. R. Glucose Oxidase, In: **Principles of Enzymology for the Food Sciences**, Whitaker, J. R., Marcell Dekker, New York, 561-570, 1972a.

## APÊNDICE A

### Determinação das raízes de um polinômio de Jacobi (RICE & DO, 1995c)

No método de colocação ortogonal as variáveis dependentes devem ser calculadas em coordenadas espaciais previamente fixadas; essas coordenadas são as raízes de um polinômio de Jacobi cuja ordem depende do número de pontos fixados e dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ .

$$J_N^{(\alpha, \beta)}(x) = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} \gamma_{N,i} x^i \quad \text{polinômio de Jacobi}$$

$$\gamma_{N,i} = \frac{N-i+1}{i} \frac{N+i+\alpha+\beta}{i+\beta} |\gamma_{N,i-1}| (-1)^{N-i} \quad \text{coeficientes do polinômio de Jacobi}$$

$$\gamma_{N,0} = (-1)^N$$

As raízes de um polinômio de Jacobi estão entre  $0 < x < 1$ .

O método de Newton-Raphson com a supressão das raízes já determinadas assegura convergência rápida e precisão no cálculo das raízes.

$$x_{k+1}^{(i)} = x_{k+1}^{(i-1)} - \left[ \frac{G_{N-k}(x)}{G'_{N-k}(x)} \right]_{x_{k+1}^{(i-1)}}$$

onde

$$G_{N-k} = \frac{p_N(x)}{\prod_{i=1}^k (x - x_i)}$$

$$p_N(x) = \frac{J_N^{(\alpha+\beta)}(x)}{\gamma_{N,N}}$$

$$\frac{G_{N-k}(x)}{G'_{N-k}(x)} = \frac{\left[ \frac{p_N(x)}{p'_N(x)} \right]}{1 - \left[ \frac{p_N(x)}{p'_N(x)} \right] \sum_{i=1}^k \frac{1}{(x - x_k)}}$$

$p_N$  e sua derivada podem ser obtidas pelas seguintes fórmulas recursivas:

$$p_N(x) = (x - g_N)p_{N-1} - h_N p_{N-2}$$

$$p'_N(x) = p_{N-1} + (x - g_N)p'_{N-1} - h_N p'_{N-2}$$

onde

$$g_1 = \frac{\beta + 1}{\alpha + \beta + 2}$$

$$g_N = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{(2N + \alpha + \beta - 1)^2 - 1} \right] \text{ para } N > 1$$

$$h_1 = 0$$

$$h_2 = \frac{(\alpha + 1)(\beta + 1)}{(\alpha + \beta + 2)^2 (\alpha + \beta + 3)}$$

$$h_N = \frac{(N - 1)(N + \alpha - 1)(N + \beta - 1)(N + \alpha + \beta - 1)}{(2N + \alpha + \beta - 1)(2N + \alpha + \beta - 2)^2 (2N + \alpha + \beta - 3)}$$

para  $N > 2$

$$p_0 = 1 \quad ; \quad p'_0 = 0$$

**Determinação dos coeficientes de um polinômio de interpolação de Lagrange a partir das raízes de um polinômio de Jacobi (RICE & DO, 1995c)**

$$y_N(x) = \sum_{i=1}^{N+1} y_i l_i(x) \quad \text{polinômio interpolador de Lagrange}$$

onde,

$$l_i(x_j) = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

$$l_i(x) = \prod_{j=1, j \neq i}^{N+1} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)}$$

fazendo a primeira e segunda derivadas do polinômio interpolador de Lagrange, temos:

$$\frac{dy_N(x)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+1} y_i \frac{dl_i(x)}{dx}$$

$$\frac{d^2 y_N(x)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+1} y_i \frac{d^2 l_i(x)}{dx^2}$$

considerando os N+1 pontos de interpolação, temos:

$$\mathbf{y}'_N = \left[ \frac{dy_N(x_1)}{dx}, \frac{dy_N(x_2)}{dx}, \frac{dy_N(x_3)}{dx}, \dots, \frac{dy_N(x_N)}{dx}, \frac{dy_N(x_{N+1})}{dx} \right]^T$$

$$\mathbf{y}''_N = \left[ \frac{d^2 y_N(x_1)}{dx^2}, \frac{d^2 y_N(x_2)}{dx^2}, \frac{d^2 y_N(x_3)}{dx^2}, \dots, \frac{d^2 y_N(x_N)}{dx^2}, \frac{d^2 y_N(x_{N+1})}{dx^2} \right]^T$$

$$\mathbf{y}_N = [y_1, y_2, y_3, \dots, y_{N-1}, y_N, y_{N+1}]^T$$

então,

$$\mathbf{y}' = \mathbf{A} \cdot \mathbf{y}$$



$$y'' = B.y$$

$$A = \left\{ A(i, j) = \frac{dl_j(x_i)}{dx} \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, N, N+1 \right\}$$

$$B = \left\{ B(i, j) = \frac{d^2 l_j(x_i)}{dx^2} \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, N, N+1 \right\}$$

$A(i, j)$  e  $B(i, j)$  podem ser calculados:

$$A(i, j) = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{p_{N+1}^{(2)}(x_i)}{p_{N+1}^{(1)}(x_i)} & i = j \\ \frac{1}{(x_i - x_j)} \frac{p_{N+1}^{(1)}(x_i)}{p_{N+1}^{(1)}(x_j)} & i \neq j \end{cases}$$

$$B(i, j) = \begin{cases} \frac{1}{3} \frac{p_{N+1}^{(3)}(x_i)}{p_{N+1}^{(1)}(x_i)} & i = j \\ 2 \cdot A(i, j) \left[ A(i, i) - \frac{1}{(x_i - x_j)} \right] & i \neq j \end{cases}$$

onde  $p_{N+1}^{(1)}$ ,  $p_{N+1}^{(2)}$  e  $p_{N+1}^{(3)}$  podem ser calculados pelas fórmulas de recorrência:

$$j=1,2,3,\dots,N,N+1$$

$$p_0(x) = 1$$

$$p_0^{(1)}(x) = p_0^{(2)}(x) = p_0^{(3)}(x) = 0$$

$$p_j(x) = (x - x_j)p_{j-1}(x)$$

$$p_j^{(1)}(x) = (x - x_j)p_{j-1}^{(1)}(x) + p_{j-1}(x)$$

$$p_j^{(2)}(x) = (x - x_j)p_{j-1}^{(2)}(x) + 2p_{j-1}^{(1)}(x)$$

$$p_j^{(3)}(x) = (x - x_j)p_{j-1}^{(3)}(x) + 3p_{j-1}^{(2)}(x)$$

## APÊNDICE B

Polinômio de Jacobi para  $\alpha=1$ ,  $\beta=1$  e  $M=3$

$J(x)=14x^3 - 21x^2 + 9x - 1$  (obtida da equação do Apêndice A)

raízes do polinômio de Jacobi

1.726731646460114E-001

5.000000000000000E-001

8.273268353539885E-001

COEFICIENTES PARA DERIVADA DE PRIMEIRA ORDEM (ALFA=1,BETA=1)

$A(k,i,j)$  para  $k=1$ ,  $i=2,3,4$ ;  $j=1,2,3,4,5$

$A(1,2,1) = -.248198051E+01$

$A(1,2,2) = -.453341068E-15$

$A(1,2,3) = .349148624E+01$

$A(1,2,4) = -.152752523E+01$

$A(1,2,5) = .518019494E+00$

$A(1,3,1) = .750000000E+00$

$A(1,3,2) = -.267316916E+01$

$A(1,3,3) = .518104078E-15$

$A(1,3,4) = .267316916E+01$

$A(1,3,5) = -.750000000E+00$

$A(1,4,1) = -.518019494E+00$

$A(1,4,2) = .152752523E+01$

$A(1,4,3) = -.349148624E+01$

$A(1,4,4) = .906682137E-15$

$A(1,4,5) = .248198051E+01$

COEFICIENTES PARA DERIVADA DE SEGUNDA ORDEN (ALFA=1,BETA=1)

$B(k,i,j)$  para  $k=1, i=2,3,4 ; j=1,2, 3,4, 5$

$B(1, 2, 1)= .287477271E+02$

$B(1, 2, 2)= -.466666667E+02$

$B(1, 2, 3)= .213333333E+02$

$B(1, 2, 4)= -.466666667E+01$

$B(1, 2, 5)= .125227292E+01$

$B(1, 3, 1)= -.300000000E+01$

$B(1, 3, 2)= .163333333E+02$

$B(1, 3, 3)= -.266666667E+02$

$B(1, 3, 4)= .163333333E+02$

$B(1, 3, 5)= -.300000000E+01$

$B(1, 4, 1)= .125227292E+01$

$B(1, 4, 2)= -.466666667E+01$

$B(1, 4, 3)= .213333333E+02$

$B(1, 4, 4)= -.466666667E+02$

$B(1, 4, 5)= .287477271E+02$

## APENDICE C

### ***SUBROTINA PARA CALCULAR RAIZES E CONSTANTES PARA O MÉTODO DE COLOCAÇÃO ORTOGONAL***

```
      SUBROUTINE JACB (NVV,NSP,NSR)
C SUBROTINA PARA CALCULAR AS CONSTANTES DO METODO DE
C COLOCACAO ORTOGONAL
C
      USE MATR1
      USE MATR2
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      PARAMETER (NP=3)
C   NVV - NUMERO DE ELEMENTOS FINITOS
C   NSP - NUMERO DE SUBSTANCIAIS NA PARTICULA
C   NSR - NUMERO DE SUBSTANCIAIS NO REATOR
C   NP -  NUMERO DE PONTOS NO INTERIOR DO ELEMENTO
C   NS -  NUMERO DE PONTOS NA PARTICULA P/ CADA SUBSTANCIA
C   N1 -  NUMERO DE PONTOS PARA 3 SUBSTANCIAIS E MAIS 5 PONTOS
C   3 PONTOS PARA AS SUBS. NO REATOR E 2 PONTOS PARA
C   ENZIMAS
C   U -      RAIZES DE POL.DE JACOBI NO ELEMENTO FINITO
C   AX -  COEF.DE DISCRETIZACAO P/ DERIVADA PRIMEIRA
C   BX -  COEF.DE DISCRETIZACAO P/ DERIVADA SEGUNDA
      DIMENSION U(NP+2),AX(NP+2,NP+2),BX(NP+2,NP+2)
      COMMON/PASSA1/NVVX,N11,NS

      ALFA=1.D0
      BETAX=1.D0
```

```

NVVX=NVV
NS=(NP+1)*NVV+1
N1=NS*NSP + NSR
N11=N1

```

```

IF (ALLOCATED (NV))    DEALLOCATE (NV)
IF (ALLOCATED(AXX))    DEALLOCATE (AXX)
IF (ALLOCATED(BXX))    DEALLOCATE (BXX)
IF (ALLOCATED(QS))    DEALLOCATE (QS)

```

```

ALLOCATE (NV(NVV),AXX(NVV,NP+2,NP+2),BXX(NVV,NP+2,NP+2),
#      QS(NVV,NP+2))

```

C NO.DE PONTOS DE COLOCACAO ORTOGONAL DOS ELEMENTOS

C (3 PTO.INTERNOS)

```

DO I=1,NVV
  NV(I)=NP
END DO

```

```

DO 4 K=1,NVV

```

C CALCULAR RAIZES DO POL.DE JACOBI P/ CADA ELEMENTO

```

CALL RAIZJAC (ALFA,BETAX,NV(K),U)

```

C

```

DO 15 I=1,NV(K)
15  U(NV(K)+2-I)=U(NV(K)+1-I)
  U(1)=0.D0
  U(NV(K)+2)=1.D0

```

```

C CALCULAR QS(1,I)
  DO 17 I=1,NV(K)+2
    QS(K,I)=U(I)
17  CONTINUE

```

```

C CALCULAR OS COEFICIENTES DAS EQS.DISCRETIZADAS
  CALL ABIJ4(AX,BX,NV(K)+2,U)
  DO 20 I=1,NV(K)+2
    DO 20 J=1,NV(K)+2
      AXX(K,I,J)= AX(I,J)
20  BXX(K,I,J)= BX(I,J)
4  CONTINUE

```

```

END SUBROUTINE JACB

```

### ***SUBROTINA PARA CALCULAR RAÍZES DE UM POLINÔMIO DE JACOBI***

```

SUBROUTINE RAIZJAC(ALFA,BETA,N,U)

```

```

C SUBROTINA PARA CALCULAR RAIZES DE UM POLINOMIO DE JACOBI

```

```

C DADOS DE ENTRADA: ALFA, BETA E N

```

```

C SAIDA: U(N) - RAIZES CALCULADAS DO POLINOMIO

```

```

  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```

```

  DIMENSION U(50),P1(-1:50),P2(-1:50),H(50),G(50)

```

```

  X2=0.D0

```

```

  DELX=1.D-04

```

```

  K=0

```

```

C VALORES INICIAIS DOS POLINOMIOS(P1) E DERIVADAS(P2)

```

```

  P1(-1)=0.D0

```

```

P2(-1)=0.D0
P1(0)=1.D0
P2(0)=0.D0
C CALCULO DE G E H DAS FORMULAS DE RECORRENCIA
NK=1
G(1)=(BETA+1.D0)/(ALFA+BETA+2.D0)
H(1)=0.D0
IF (N.EQ.1) GOTO 5
C
NK=2
G(2)=(1.D0-(ALFA**2-BETA**2)/((2.D0*NK+ALFA+BETA-1.D0)**2-1.D0))/
# 2.D0
H(2)=(ALFA+1.D0)*(BETA+1.D0)/((ALFA+BETA+2.D0)**2*(ALFA+BETA+
# 3.D0))
IF (N.EQ.2) GOTO 5
C
DO 3 NK=3,N
G(NK)=(1.D0-(ALFA**2-BETA**2)/((2.D0*NK+ALFA+BETA-1.D0)**2-1.D0))/
# 2.D0
H(NK)=(NK-1.D0)*(NK+ALFA-1.D0)*(NK+BETA-1.D0)*(NK+ALFA+BETA-
1.D0)/
# ((2.D0*NK+ALFA+BETA-1.D0)*(2.D0*NK+ALFA+BETA-2.D0)**2*
# (2.D0*NK+ALFA+BETA-3.D0))
3 CONTINUE
C
C CALCULO DO POLINOMIO DE JACOBI COMPACTO E SUA DERIVADA
C
5 DO 7 NK=1,N
P1(NK)=(X2-G(NK))*P1(NK-1) - H(NK)*P1(NK-2)
P2(NK)=P1(NK-1) + (X2-G(NK))*P2(NK-1) - H(NK)*P2(NK-2)
7 CONTINUE

```



C

C METODO DE NEWTON COM ABSTRACAO DAS RAIZES CALCULADAS

C

PP=P1(N)/P2(N)

IF (K.EQ.0) THEN

XX=PP

X1=X2-XX

ELSE

SOMAK=0.D0

DO 8 I=1,K

8 SOMAK=SOMAK+1.D0/(X2-U(I))

XX=PP/(1.D0-PP\*SOMAK)

X1=X2-XX

ENDIF

ERROAB=DABS(XX/X1)

IF (ERROAB.LT.1.0D-9) GOTO 10

X2=X1

GOTO 5

10 K=K+1

U(K)=X1

IF (K.EQ.N) GOTO 100

X2=X1+DELX

GOTO 5

100 RETURN

END

***SUBROTINA PARA CALCULAR CONSTANTES DO MÉTODO DE  
COLOCAÇÃO ORTOGONAL***

SUBROUTINE ABIJ4(A,B,N,U)

C SUBROTINA PARA CALCULAR CONSTANTES RELACIONADAS COM AS  
DERIVADAS

C DO POLINOMIO DE LAGRANGE

C A(I,J) - CTES. DO POL.LAGRANGE

C B(I,J) - CTES. DO POL.LAGRANDE

C N - NO.DE ORDEM DO POL.DE LAGRANGE

C

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

DIMENSION A(N,N),B(N,N),U(N),P(0:20),P1(0:20),

# P2(0:20),P3(0:20),PX(0:20),P1X(0:20)

C

C

P(0)=1.D0

PX(0)=1.D0

P1(0)=0D0

P1X(0)=0.D0

P2(0)=0.D0

P3(0)=0.D0

DO 10 I=1,N

C

DO 20 K=1,N

UIK=U(I)-U(K)

UIK1=U(I)-U(K)

P(K)=UIK\*P(K-1)

PX(K)=UIK1\*PX(K-1)

```

      P1(K)=UIK*P1(K-1)+P(K-1)
      P1X(K)=UIK1*P1X(K-1)+PX(K-1)
      P2(K)=UIK*P2(K-1)+2.0D0*P1(K-1)
      P3(K)=UIK*P3(K-1)+3.0D0*P2(K-1)
20  CONTINUE
C
      A(I,I)=P2(N)/P1(N)/2.0D0
      B(I,I)=P3(N)/P1(N)/3.0D0
10  CONTINUE
C
C
      DO 30 I=1,N
      DO 30 J=1,N
      IF (I.EQ.J) GOTO 30
C
      DO 40 K=1,N
      UIK=U(I)-U(K)
      UIK1=U(J)-U(K)
      P(K)=UIK*P(K-1)
      PX(K)=UIK1*PX(K-1)
      P1(K)=UIK*P1(K-1)+P(K-1)
      P1X(K)=UIK1*P1X(K-1)+PX(K-1)
      P2(K)=UIK*P2(K-1)+2.0D0*P1(K-1)
      P3(K)=UIK*P3(K-1)+3.0D0*P2(K-1)
40  CONTINUE
      A(I,J)=P1(N)/(U(I)-U(J))/P1X(N)
      B(I,J)=2.0D0*A(I,J)*(A(I,I)-1.0D0/(U(I)-U(J)))
30  CONTINUE
      RETURN
      END

```