

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº086

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE
BIORREATORES CONTÍNUOS DO TIPO TANQUE
PERFEITAMENTE AGITADOS ATRAVÉS DE
DIAGRAMAS DE BIFURCAÇÃO**

Antônio Matias da Rocha Neto

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química
CEP: 50740-521 - Cidade
Universitária - Recife - PE
Telefaxes: 0-xx-31- 21267289

Recife/PE

Agosto/2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Antônio Matias da Rocha Neto

**INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE
BIORREATORES CONTÍNUOS DO TIPO TANQUE
PERFEITAMENTE AGITADOS ATRAVÉS DE
DIAGRAMAS DE BIFURCAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Bioquímica

Linha de Pesquisa: Processos Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dr. Carlos Edison Lopes

Prof. Dr. Irapuan de Oliveira Pinheiro

Recife/PE

Departamento de Engenharia Química da UFPE

Agosto/2006

R672i

Rocha Neto, Antonio Matias da

Investigação do comportamento dinâmico de biorreatores contínuos do tipo tanque perfeitamente agitados através de diagramas de bifurcação / Antônio Matias da Rocha Neto. – Recife: O Autor, 2006.

Xiv, 101f.; gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2006.

Inclui referências bibliográficas e apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Biorreatores Contínuos - Fermentação. 3. Biorreatores Contínuos - Oscilação. 4. Diagrama de Bifurcação. 5. Multiplicidade de Estados Estacionários. I. Título.

660.2 CDD (22.ed.)

UFPE/BCTG/2006-005

Dissertação de mestrado em defendida e aprovada em 08 de agosto de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Professor Dr. Carlos Edison Lopes
- orientador -



Professor Dr. Irapuan Oliveira Pinheiro
- co-orientador -



Professor Dr. Sérgio Lucena
- examinador interno -



Professor Dr. Tito Livio Moitinho Alves
- examinador externo -

Dedico este trabalho aos meus pais José Rafael da Rocha e Juracy da Rocha Wanderley (*in memoriam*), pelo carinho amor e dedicação durante toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças e na caminhada da vida, pois sem ele eu não seria nada.

Aos meus pais pelo amor e o enorme sacrifício em me educar.

Aos meus irmãos José Alfredo, Maria de Fátima, Marcos Alberto, José Ricardo, Silvio Romero e José Rafael JR. pelo apoio, conversa e incentivo à dedicação na luta pela conquista dos meus ideais.

Aos meus orientadores Carlos Edison Lopes e Irapuan de Oliveira Pinheiro pelo incentivo, a paciência e o esforço em repassar os conhecimentos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

A todos meus amigos do Departamento de Engenharia química pelo companheirismo e dedicação em conjunto.

Aos Departamentos de Engenharia Química e de Antibióticos da UFPE por todo apoio e estrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

A **CAPES** - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	2
2. REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1 Zymomonas mobilis	6
2.2 Metabólitos importantes produzidos por Zymomonas mobilis	7
2.3 Vantagens do uso da Zymomonas mobilis em relação às leveduras	8
2.4 Evolução da modelagem da dinâmica do comportamento da Z. mobilis	8
2.5 Uso da teoria da bifurcação como ferramenta na modelagem de biorreatores.....	20
3 MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Modelagem Matemática	31
3.2 Estudo Computacional.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Eliminação de problemas de continuidade	42
4.2 Estudo da Estabilidade do Modelo de LI (1995).....	43
4.3 Estimação de parâmetros	48
4.4 Dados experimentais obtidos da Literatura	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICES	92
Apêndice 1	92
Apêndice 2.....	93
Apêndice 3.....	99

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Bifurcação sela-nó	23
FIGURA 2.2	Bifurcação transcítica	24
FIGURA 2.3	Bifurcação de forquilha: (a) supercrítica; (b) subcrítica	26
FIGURA 2.4	Bifurcação de Hopf	27
FIGURA 2.5	Bifurcação Supercrítica de Hopf	29
FIGURA 2.6	Bifurcação Subcrítica de Hopf	29
FIGURA 3.1	Esquema do biorreator tipo CSTBR	32
FIGURA 3.2	(a) diagrama de bifurcação da equação 3.13. (b) simulações dinâmicas da equação 3.13	37
FIGURA 3.3	Diagrama de bifurcação baseado no sistema de equações 3.14.	40
FIGURA 4.1:	Comparação das funções φ_s e ψ_p com as funções $g(S)$ e $f(P)$	44
FIGURA 4.2:	Diagrama de bifurcação dos casos abordados na Tabela 4.1	51
FIGURA 4.3:	Uso dos parâmetros do caso 1 para ajustar o modelo aos dados experimentais obtidos por LI (1995), conforme Tabela 4.2.	52
FIGURA 4.4	Uso dos parâmetros do caso 3 para ajustar o modelo aos dados experimentais obtidos por LI (1995), conforme Tabela 4.2.	52
FIGURA 4.5:	Uso dos parâmetros do caso 3 para ajustar o modelo aos dados experimentais obtidos por CAMÊLO (2004), conforme Tabela 4.2.	53
FIGURA 4.6:	Influência do parâmetro a em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	55
FIGURA 4.7:	Influência do parâmetro b em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	56
FIGURA 4.8:	Influência do parâmetro α em relação aos diagramas de	58

	bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	
FIGURA 4.9:	Influência do parâmetro β em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	59
FIGURA 4.10:	Influência do parâmetro λ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	61
FIGURA 4.11:	Influência do parâmetro δ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	62
FIGURA 4.12:	Influência do parâmetro $Q_{p,max}$ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	63
FIGURA 4.13:	Influência do parâmetro $Y_{p/s}$ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).	65
FIGURA 4.14:	Dados experimentais obtidos por Camêlo (2004): (a) $D = 0,06 \text{ h}^{-1}$, (b) $D = 0,0675 \text{ h}^{-1}$, (c) $D = 0,07 \text{ h}^{-1}$	66
FIGURA 4.15:	(a) Diagrama de bifurcação para a concentração de células usando os parâmetros da Tabela 4.2 no modelo de LI (1995), comparado aos dados experimentais obtidos por Camêlo (2004). (b) Simulação dinâmica da concentração da biomassa para uma taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$.	68
FIGURA 4.16	(a) Diagrama de bifurcação para a concentração de substrato ao usar os parâmetros da Tabela 4.2 no modelo de LI (1995), comparado aos dados experimentais obtidos por Camêlo (2004). (b) Simulação dinâmica da concentração de substrato para uma taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$	68
FIGURA 4.17	(a) Diagrama de bifurcação para a concentração de etanol ao usar os parâmetros da Tabela 4.2 no modelo de LI (1995), comparado aos dados experimentais obtidos por Camêlo (2004). (b) Simulação dinâmica da concentração de etanol para uma taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$	69
FIGURA 4.18:	Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para $SF=100\text{g/L}$: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.	73

FIGURA 4.19:	Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para SF=150g/L: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.	74
FIGURA 4.20	Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para SF=187g/L: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol	76
FIGURA 4.21	Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para SF =200g/L: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.	77
FIGURA 4.22:	Dados experimentais de comportamento oscilatório para diferentes linhagens: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.	79
FIGURA 4.23:	Dados experimentais de comportamento oscilatório para diferentes linhagens: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol	80
FIGURA AI-1	Diagrama de bifurcação do arquivo auto/97/Demos/ab	99

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	Valores dos parâmetros do modelo de GHOMMIDH <i>et al</i> (1989)	18
TABELA 2.2	Parâmetros estimados por JARZEBSKI (1992)	19
TABELA 4.1	Parâmetros do modelo dinâmico de fermentações com <i>Zymomonas mobilis</i>	50
TABELA 4.2	Estados estacionários e valores de máximo e de mínimo da oscilação	67
TABELA 4.3	Parâmetros do modelo de LI (1995)	67
TABELA 4.4	Dados experimentais de diferentes linhagens de <i>Zymomonas mobilis</i>	70
TABELA 4.5	Meios de cultura das espécies estudadas pelos respectivos autores, conforme Tabela 4.4.	71

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Matriz Jacobiana
a e b	- Parâmetros relacionados com a inibição de etanol no crescimento
D	- Taxa de diluição (h^{-1})
E	- Concentração do componente chave
f_{μ}	- Função introduzida como aproximação para define o efeito de Z no crescimento das células
HB	- Ponto de bifurcação de Hopf
K_i	- Parâmetro relacionado à inibição por substrato (g/L)
K_{mp}	- Parâmetro de saturação de substrato para taxa de produção de etanol (g/L)
K_s	- Parâmetro relacionado a saturação por substrato (g/L)
P	- Concentração de etanol (g/L)
P_c	- Constante empírica
P_{ma}	- Parâmetro da equação 3.8 relacionado à inibição do crescimento por etanol (g/L)
P_{mb}	- Parâmetro da equação 3.11 relacionado com a concentração S acima da qual não há crescimento de células (g/L)
P_{me}	- Parâmetro da equação 3.13 relacionado com a concentração acima da qual não há crescimento de células nem de etanol (g/L)
P_{ob}	- Parâmetro da equação 3.11 relacionado com a concentração mínima para inibição do crescimento por etanol (g/L)
P_F	- Concentração de etanol na alimentação (g/L)
Q_P	- Velocidade específica de produção de etanol (g/g-h)
$Q_{P,max}$	- Velocidade específica de produção de etanol máxima (g/g-h)
r_e	- A taxa de formação do composto chave
S	- Concentração de glicose (g/L)

S_F	- Concentração de glicose na alimentação (g/L)
S_i	- Concentração de glicose abaixo da qual não ocorre inibição
t	- Tempo (h)
u_1 e u_2	- São as variáveis de estado do sistema de equação diferencial
W	- Média ponderada de 1 ^a ordem da velocidade de variação da concentração de etanol (gL ⁻¹ h ⁻¹)
X	- Concentração de células (g/L)
X_F	- Concentração de células na alimentação (g/L)
X_v	- Células ativas
X_{mv}	- Células não ativas
X_d	- Células mortas.
$Y_{P/S}$	- Coeficiente de rendimento de glicose em etanol (g/g)
Z	- Média ponderada de 2 ^a ordem da velocidade de variação da concentração de etanol (gL ⁻¹ h ⁻¹)
α	- Parâmetro da equação que pondera o peso da história da velocidade (h ⁻¹)
β	- Parâmetro da equação que pondera o peso da história da velocidade (h ⁻¹)
φ_s e ψ_p	- Funções que substituem respectivamente $g(S)$ e $f(P)$ eliminando os problemas de continuidade
λ, δ	- Parâmetros relacionados ao efeito de inibição da média ponderada da velocidade de variação de etanol
$\mu(S, P)$	- Velocidade específica de crescimento instantâneo (h ⁻¹)
$\mu(S, P, Z)$	- Velocidade específica de crescimento dinâmico (h ⁻¹)
μ_{\max}	- Velocidade específica de crescimento máxima (h ⁻¹)
Ξ	- Domínio finito que não contém pontos estacionários e dos quais trajetórias não partem.
τ	- Tempo relacionado à história da concentração de etanol
ψ	- Peso para calcular a média ponderada da velocidade de variação de

etanol

ξ – Parâmetro de continuação

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico do comportamento dinâmico de fermentações, utilizando um modelo desenvolvido para representar o cultivo contínuo de *Zymomonas mobilis* em um biorreator perfeitamente agitado. O modelo foi estudado através de simulações dinâmicas e da construção de diagramas de bifurcação. Esta última ferramenta permite avaliar a influência dos parâmetros do modelo no surgimento de comportamentos dinâmicos complexos como oscilação e multiplicidade de estados estacionários. Os estudos foram norteados pelos dados experimentais de literatura que indicam oscilação quando a concentração de glicose na alimentação é elevada, em torno de 200 g/L, e a taxa de diluição está em torno de 0,07 h⁻¹. Os diagramas de bifurcação e as simulações dinâmicas mostram que o modelo é capaz de prever a coexistência de um estado estacionário estável e uma oscilação sustentada em um mesmo conjunto de condições de operação, conforme já observado experimentalmente em trabalhos anteriores.

PALAVRAS-CHAVE: *Zymomonas mobilis*, fermentação, oscilação, diagrama de bifurcação, modelagem, multiplicidade de estados estacionários.

ABSTRACT

In this work, a theoretical study on the dynamic behavior of fermentation was done using a model constructed to represent the continuous culture of *Zymomonas mobilis* in a stirred tank bioreactor. The model was analyzed by dynamic simulation and by drawing bifurcation diagram, to study the influence of the parameters of the model in the stability and in the appearance of stationary solution branch. The study were based on the literature experimental data that show oscillation when the glucose concentration in the feed is high, around 200 g/L, and the dilution rate is about 0.07 h^{-1} . The bifurcation diagrams and the dynamic simulations show the capability of the model of predicting the existence of stable steady states and sustained oscillation in same operational conditions, as observed in the previous papers.

Keywords: *Zymomonas mobilis*, Fermentation, Oscillation, Bifurcation diagram, modeling, multiplicity of steady state.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Os processos contínuos possuem grandes vantagens quando comparados ao modo descontínuo, tais como: possibilidade de aplicação de controle automático do processo, baixo custo operacional por unidade do produto, redução dos tempos não-produtivos (limpeza, carga, descarga), o que gera uma maior capacidade produtiva que os sistemas em modo descontínuo (FOGLER, 2002).

No entanto, diversos dados registrados na literatura, tendo como microrganismos, principalmente, *Saccharomyces cerevisiae* e *Zymomonas mobilis*, mostram que a dinâmica deste processo pode apresentar fenômenos complexos como, por exemplo, oscilação e multiplicidade de estados estacionários. Em cultivo contínuo de *Zymomonas mobilis* em biorreatores já foram observados comportamentos oscilatórios na biomassa, no substrato e no produto (LEE *et al.*, 1979, 1980; JOBSES *et al.*, 1986; GHOMMIDH *et al.*, 1989; BRUCE *et al.*, 1991; LI, 1995; PINHEIRO, 2001, CAMÊLO, 2004). Comportamentos complexos também já foram observados em cultivos contínuos com outros microrganismos como *Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella aerogenes*, *Lactobacillus plantarum*. As oscilações são caracterizadas por períodos onde há redução da produção de etanol e um acúmulo de substrato e períodos onde há um aumento da produção de etanol e uma redução da concentração de substrato. Isto resulta na redução de rendimento e no surgimento de uma situação de estresse para o microrganismo (LEE *et al.*, 1980; GHOMMIDH *et al.*, 1989; BRUCE *et al.*, 1991; PINHEIRO, 2001, CAMÊLO, 2004). Por outro lado, alguns trabalhos identificam a operação em regime oscilatório como vantajosa como, por exemplo, na redução do consumo de energia do processo e no aumento da produtividade (GOLAY *et al.*, 1999, BAUSA *et al.*, 2001).

Uma outra característica importante dos sistemas biológicos diz respeito à ocorrência de multiplicidade de estados estacionários, na qual, para um mesmo conjunto de condições de operação (temperatura, vazão, agitação, pH, aeração, concentração de alimentação etc.), podem coexistir vários estados estacionários. O estado de equilíbrio que será atingido pelo sistema depende das condições de partida do processo (condições iniciais). Este tipo de comportamento foi observado experimentalmente em CSTBRs com a bactéria *Z. mobilis* (LI, 1995; COSTA *et al.*, 2001; DIEZ & YOKOYA, 1996; BARATTI & TORRES, 1987).

Diante do comportamento dinâmico complexo observado em biorreatores do tipo tanque perfeitamente agitado operando em modo contínuo, percebe-se a necessidade de um estudo mais aprofundado das condições responsáveis pelo seu surgimento. Isto pode ser realizado através da construção de diagramas de bifurcação, que possibilita a determinação das condições de operação que levam aos diferentes estados estacionários, bem como a identificação das condições onde ocorrem oscilações (VAN HEERDEN 1953; UPPAL *et al.* 1974, 1976; BALAKOTAIAH & LUSS, 1983; FARR & ARIS, 1986; FREITAS FILHO *et al.* 1994). Pode ser necessário evitar tais comportamentos complexos, para que não ocorra uma redução do rendimento, ou operar nestas condições visando a obtenção de metabólitos secundários desejáveis em maior concentração.

Os objetivos principais deste trabalho foram investigar, através de simulação computacional e da construção de diagramas de bifurcação, as condições que levam ocorrência de comportamento oscilatório e multiplicidade de estados estacionários em fermentações contínuas de *Zymomonas mobilis* – CP4 em biorreatores tipo tanque de mistura perfeita (CSTBR's) operando em modo contínuo. Para este fim utilizou-se o modelo matemático desenvolvido por LI (1995), o qual considera a influência da história

da velocidade de variação da concentração de etanol e o desacoplamento entre a velocidade específica de crescimento e a velocidade específica de produção de etanol.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os comportamentos complexos observados em cultivos de *Zymomonas mobilis* em biorreatores. No capítulo 3, são apresentados o material e os métodos utilizados na investigação teórica do comportamento dinâmico das fermentações contínuas. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos via simulação computacional e construção de diagramas de bifurcação e a discussão destes. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 *Zymomonas mobilis*

Uma das questões mais importantes em fermentação de etanol é a inibição causada por este produto (INGRAM & BUTTKE, 1984). Isto leva a uma baixa produtividade e a um elevado custo de recuperação do etanol. Por este motivo, vários pesquisadores buscaram definir o mecanismo de inibição por etanol e desenvolver tecnologia para minimizar esta inibição.

Selecionar uma linhagem de microrganismo resistente a elevadas concentrações de etanol é uma alternativa para minimizar o efeito da inibição. Por isso, diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos na área de fermentação alcoólica, a fim de selecionar microorganismos capazes de promover maiores rendimentos que aqueles tradicionalmente usados. Durante os últimos 15 anos, a bactéria *Zymomonas mobilis* foi considerada mais promissora para a produção industrial de etanol do que as leveduras, por possuir uma alta tolerância a etanol, maiores velocidades específicas de consumo de substrato, de produção de etanol e conseqüentemente um maior rendimento (RUANGLEK *et al.*, 2006; BEAVAN *et al.*, 1989). Contudo, quando o processo é realizado em modo contínuo, há uma complexidade associada com a fermentação contínua de *Z. mobilis* que é a ocorrência de comportamento oscilatório das concentrações de substrato, biomassa e produto, quando submetida certas condições de fermentação (CAMÊLO, 2004; PINHEIRO, 2001; BRUCE *et al.*, 1991; GHOMMIDH *et al.*, 1989; JÖBSES *et al.*, 1986; LEE *et al.*, 1979, 1980) e o aparecimento de multiplicidade de estados estacionários (LI, 1995; COSTA *et al.*, 2001; DIEZ & YOKOYA, 1996; BARATTI & TORRES, 1987).

Durante estes períodos de oscilação, muito comuns em determinadas condições de fermentação, verifica-se uma redução da produção de etanol e um acúmulo de substrato,

que resulta na redução do rendimento. (CAMÊLO, 2004; PINHEIRO, 2001, BRUCE *et al.*, 1991; GHOMMIDH *et al.*, 1989; LEE *et al.*, 1980). Esta perda é essencialmente significativa para fermentação contínua em escala industrial, uma vez que o custo de substrato representa pelo menos 60% da despesa global da produção de etanol (DAUGULIS *et al.*, 1991).

Em fermentações contínuas por *Z. mobilis*, para um mesmo conjunto de condições de operação (temperatura, vazão, agitação, pH, aeração, concentração de alimentação, etc.), podem coexistir vários estados estacionários. O equilíbrio que será atingido vai depender das condições de partida do processo (condições iniciais). Este tipo de comportamento, chamado de multiplicidade de estados estacionários, foi observado experimentalmente em cultivos de *Z. mobilis* em CSTBRs (LI, 1995)

2.2 Metabólitos importantes produzidos por *Zymomonas mobilis*

Z. mobilis pode produzir, a partir de sacarose, glicose e frutose, únicos substratos capaz de metabolizar, importantes substâncias orgânicas como: sorbitol, levana, etanol e ácido glicônico (VIGNOLI *et al.*, 2005). Dentre estas substancias, vale salientar a importância do etanol. O etanol apresenta-se como uma fonte alternativa de energia de grande interesse comercial, por apresentar: menores emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa como o monóxido de carbono (redução de 4% para o E10 e 37% para o E85). Isto é particularmente importante porque 50% dos gases responsáveis pelo efeito estufa na terra provêm da utilização de automóvel; por ser proveniência de fontes renováveis (o processo de fabrico mais freqüente é a fermentação); motores de combustão mais ecológicos, com menos depósitos; melhor performance do veículo, aumenta o nível de octanas (o E10 tem 94 octanas) e de oxigênio, e a combustão dá-se a temperaturas menores (aliás, os veículos de alta competição usam etanol puro); menor dependência de reservas

petrolíferas; desenvolvimento econômico rural; substitui compostos perigosos da gasolina, ex: benzeno, tornando-a mais segura ambientalmente. (DANNER & BRAUN, 1999).

Uma outra área de pesquisa está em torno da produção de sorbitol que é um produto de grande importância na fabricação de cosmético, nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de substâncias químicas (DUVNJAK *et al.* 1991). Além de seu uso como um adoçante, pode ser usado como conservante (ROY *et al.*, 1995). Sorbitol também é usado na síntese de ácido ascórbico (vitamina C). fff

2.3 Vantagens do uso da *Zymomonas mobilis* em relação às leveduras

Embora *S. cerevisiae* ainda seja preferida pela indústria por causa da robustez da fermentação, varias propriedades das *Z. mobilis* mostraram-se bastantes atrativas para substituição do microorganismo tradicionalmente usado (DOELLE *et al.*, 1989; MILLICHIP & DOELLE, 1989), tais como: possui uma tolerância de até 120g/L de etanol e um rendimento em etanol a partir da glicose fermentada 5 a 10% maior que o observado em *Saccharomyces*. (LEE & HUANG, 2000; ROGERS 1982).

O alto rendimento e produtividade observada para as *Z. mobilis* é uma conseqüência de sua fisiologia. *Zymomonas* é o único microorganismo que metaboliza anaerobicamente a glicose usando a rota Entner-Doudoroff-Parnas (ED) ao invés de Embden-Meyerhoff-Parnas (EMP). A rota ED rende apenas a metade do ATP por mol de glicose em comparação à rota EMP. Conseqüentemente, *Zymomonas* precisam consumir mais glicose na fermentação para gerar a quantidade de ATP necessária a sua manutenção, com isso terá uma maior formação de etanol (MILLICHIP & DOELLE, 1989).

2.4 Evolução da modelagem da dinâmica do comportamento da *Z. mobilis*

Uma relação funcional entre a velocidade de crescimento específica μ e a concentração de um composto essencial foi proposta por Monod em 1942.

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.1)$$

onde μ_{\max} é a velocidade específica de crescimento máxima, realizável quando $S \gg K_s$ e as concentrações de todos os outros nutrientes essenciais permanecem inalteradas. K_s é numericamente igual ao valor da concentração de nutriente limitante para qual a velocidade de crescimento específica é a metade de seu valor de máximo.

A equação de Monod é uma simplificação aplicável quando a presença de produtos metabólicos tóxicos não desempenha papel importante e desconsidera a inibição causada por concentrações excessivas do substrato. Porém, por causa de sua analogia com a cinética de Michaelis-Menten de reação catalítica enzimática, é amplamente usada (BAILEY & OLLIS, 1986).

Durante um processo de fermentação alcoólica, o etanol se acumula no mosto em grande concentração de tal forma que a atividade metabólica do microorganismo é suprimida. Como a presença de etanol diminui o valor da velocidade específica de crescimento, a equação de Monod deve ser estendida para incluir a concentração de etanol P (LI, 1995).

Em vários estudos sobre a cinética de etanol foram observados que o efeito de inibição por etanol afeta μ_{\max} mas não afeta K_s (AIBA *et al.*, 1968; GHOSE & TYAGI, 1979; LOUNG, 1985). Algumas relações podem ser destacadas:

$$\text{Relação Linear} \quad \mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{P}{P_m} \right) \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.2)$$

$$\text{Relação Exponencial} \quad \mu = \mu_{\max} e^{-K_1 P} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.3)$$

$$\text{Relação Hiperbólica} \quad \mu = \mu_{\max} \left(\frac{S}{1 + P/K_2} \right) \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.4)$$

$$\text{Relação Parabólica} \quad \mu = \mu_{\max} \left(1 - \left(\frac{P}{P_m} \right)^\alpha \right) \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.5)$$

onde, P_m , K_1 , K_2 e α são constantes empíricas. Em adicional, P_m é a concentração de etanol acima da qual não há crescimento celular. Todas estas equações de inibição de produto predizem uma diminuição contínua da velocidade de crescimento específica para concentrações elevadas de etanol. Porém, as relações exponencial e hiperbólica também indicam um crescimento celular e produção de etanol indefinidos. Isto não é observado experimentalmente, pois existe um limite de concentração de etanol definido acima do qual a fermentação cessa. Na prática, a tolerância a etanol é fortemente dependente da máxima concentração de etanol permissível, em torno de 120 g/L para o crescimento (LUONG, 1985). Também existe uma concentração de etanol limite, abaixo da qual o efeito de inibição de etanol é desprezível (ROGERS *et al.*, 1988). Por conseqüência, a relação linear foi modificada para a seguinte forma:

$$\mu(S, P) = \mu_{\max} \left(1 - \frac{P - P_i}{P_m - P_i} \right) \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.6)$$

$$\frac{P - P_i}{P_m - P_i} = 0 \quad \text{se} \quad P \leq P_i$$

$$\frac{P - P_i}{P_m - P_i} = 1 \quad \text{se} \quad P > P_m$$

Além da inibição por etanol, o efeito de inibição por substrato se torna significativo em altas concentrações de substrato em torno de 150 g/L (LI, 1995; EDWARDS, 1970).

Diante desse efeito de inibição, várias correlações foram propostas, tais como:

$$\mu = \frac{\mu_{m(1)}S}{(K_s + S)(1 + S / K_i)} \quad (2.7)$$

$$\mu = \frac{\mu_{m(2)}S(1 + S / K)}{K_s + S + S^2 / K_i} \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{\mu_{m(3)}S}{K_s + S + (S^2 / K_i)(1 + S / K)} \quad (2.9)$$

$$\mu = \frac{\mu_{m(4)}S \cdot \exp(-S / K_i)}{(K_s + S)} \quad (2.10)$$

$$\mu = \mu_{m(5)}(\exp(-S / K_i) - \exp(-S / K_s)) \quad (2.11)$$

onde S é a concentração de substrato, K_i , K_s são constantes e $\mu_{m(i)}$ são funções de μ_{\max} .

Como no caso da inibição por produto, foi determinado um limite abaixo do qual a inibição por substrato é desprezível (LEE & ROGERS, 1983; VEERAMALLU & AGRAWAL, 1990).

Uma aproximação realística para a modelagem do processo de fermentação de etanol é incluir a inibição por produto e por substrato. LEE & ROGERS (1983) propuseram uma relação, Eq. 2.12, que combina o efeito de inibição pelo produto e pelo substrato, além da limitação pelo substrato, na fermentação de etanol por *Z. mobilis*.

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \left(1 - \frac{P - P_i}{P_m - P_i} \right) \left(\frac{K_i - S_i}{(K_i - S_i) + (S - S_i)} \right) \quad (2.12)$$

onde

$$\frac{P - P_i}{P_m - P_i} = 0 \quad \text{para } P \leq P_i$$

$$S - S_i = 0 \quad \text{para } S \leq S_i$$

$$\frac{P - P_i}{P_m - P_i} = 1 \quad \text{para } P > P_m$$

VERAMALLU & AGRAVAL (1990) propuseram um modelo mais abrangente para o efeito combinado de inibição por etanol e por substrato na fermentação por *Z. mobilis* ATCC10988. Os efeitos de inibição pela glicose e pelo etanol na *Z. mobilis* ATCC10988 foram identificados por análise cinética de dados de fermentação em batelada. Estes autores verificaram a ocorrência de inibição do crescimento da *Z. mobilis* para uma concentração de glicose acima de 80 g/L. Segundo eles, o crescimento era ligeiramente inibido pelo etanol a uma concentração de 50 g/L, e severamente inibido acima desta concentração. O modelo proposto é dado por:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S \left(1 - \left(\frac{P}{P_{ma}} \right)^a \right) \left(1 - \left(\frac{P - P_{ob}}{P_{mb} - P_{ob}} \right)^b \right)}{K_s + S + \frac{S(S - S_i)}{K_i - S_i}} \quad (2.13)$$

$$\frac{P - P_{ob}}{P_{mb} - P_{ob}} = 0 \quad \text{se } P \leq P_{ob}$$

$$S - S_i = 0 \quad \text{se } S \leq S_i$$

$$\frac{P - P_{ob}}{P_{mb} - P_{ob}} = 1 \quad \text{se } P > P_{mb}$$

ROGERS *et al.* (1982) observaram que a intensidade de inibição na produção de etanol é muito menor que no crescimento celular em fermentações por *Z. mobilis*. Este fenômeno é chamado de "desacoplamento entre a produção de etanol e o crescimento celular", nos quais as velocidades específicas de consumo de glicose e de produção de etanol permanecem inalteradas com a diminuição da taxa de crescimento específica. LEE

& ROGERS (1983) propuseram uma relação para inibição da taxa específica de produção de etanol Q_p pelo produto e substrato.

$$Q_p = Q_{p,\max} \left(\frac{S}{K'_s + S} \right) \left(1 - \frac{P - P'_i}{P'_m - P'_i} \right) \left(\frac{K'_i}{K'_i + S} \right) \quad (2.14)$$

$$\frac{P - P'_i}{P'_m - P'_i} = 0 \quad \text{para } P \leq P'_i$$

$$\frac{P - P'_i}{P'_m - P'_i} = 1 \quad \text{para } P > P'_m$$

Outra relação para a taxa de produção de etanol (Equação 2.15) foi adotada por LEE & ROGERS (1983), LUONG (1985) e LI et al (1995), que também apresenta o efeito de limitação por substrato e inibição por produto.

$$Q_p = Q_{p,\max} \cdot \frac{S}{K_{mp} + S} \left(1 - \left(\frac{P}{P_{me}} \right)^a \right) \quad (2.15)$$

Oscilação sustentada

Em reatores químicos e biológicos, já foram observados, experimentalmente, comportamentos complexos conhecidos como oscilação. As oscilações podem ser amortecidas, quando a amplitude diminui com o tempo, ou sustentadas, quando a amplitude permanece constante com o tempo. Durante os períodos de oscilações, muito comuns em determinadas condições de fermentação, verifica-se uma redução da produção de etanol e um acúmulo de substrato, que resulta na redução do rendimento. Para caracterizar esta situação em que as células exibem uma velocidade de crescimento menor ou igual à velocidade correspondente a condições normais de cultura, foi proposto o conceito de crescimento específico dinâmico (MCLELLAN *et al.*, 1999). Este modelo tem sido utilizado com sucesso para descrever resultados experimentais relativos às

fermentações com *Z. mobilis* e também para resultados de experiências com oscilações forçadas (MCLELLAN *et al.*, 1999; XIU *et al.*, 1998; DAUGULIS *et al.*, 1997; JÖBSES *et al.*, 1986).

O surgimento de comportamento oscilatório em fermentações contínuas foi estudado utilizando-se diferentes modelos, concentrações de substrato na alimentação e taxas de diluição, a partir de várias condições iniciais. Um dos modelos utilizados para tal fim é o modelo segregado baseado em células viáveis, não viáveis e mortas (GHOMMIDH *et al.*, 1989; JARZEBSKI 1992).

Outro exemplo é o modelo bi-compartimentado, onde a biomassa foi dividida nos compartimentos K e G. O compartimento K é formado por RNA, carboidratos e monômeros de moléculas enquanto que o compartimento G consiste em DNA, lipídios e proteínas (JÖBSES *et al.*, 1986). VEERAMALLU & AGRAWAL 1990, JÖBSES *et al.*, 1985 propuseram um modelo metabólico onde há representação de grupos de macromoléculas. O modelo proposto por GOMMIDH *et al.*, (1989) baseia-se na hipótese do substrato ser convertido em energia e produto a uma velocidade constante pelas células vivas, independentemente da velocidade de crescimento e das altas concentrações de etanol. O efeito desnaturante do etanol resulta em perda de viabilidade e/ou parte da célula. JÖBSES *et al.* (1986) sugeriram que devido às complexidades do metabolismo para o crescimento do microorganismo e para sua manutenção, o enfoque do modelo desenvolvido deveria ser para uma melhor habilidade na descrição e na dedução qualitativa do comportamento, em lugar da representação detalhada de estados internos.

Multiplicidade de Estados Estacionários em Bioreatores

PAWLOWSKY & HOWEEL (1973) e CHI *et al.* (1974, 1976) realizaram estudos do comportamento teórico e experimental de um CSTR com crescimento celular na parede

e sujeito a inibição por fenol, observando multiplicidade de estados estacionários do sistema em malha aberta com um estado estacionário de baixa conversão tendo crescimento de células somente na parede do reator.

Os primeiros pesquisadores ao observarem histerese de estados estacionários em biorreatores tipo CSTR foram IMANAKA *et al.* (1972, 1973), que mostraram experimentalmente a existência de multiplicidade de estados estacionários através da adição de fenol ou de um concentrado de microorganismos. CHEN *et al.* (1990) fizeram o estudo do comportamento dinâmico de biorreatores contínuos quando submetido a diferentes condições de operações (taxa de alimentação, concentração de glicose na alimentação) e observaram multiplicidade de soluções para o sistema, sendo uma oscilatória e a outra estacionária.

Modelos para Representar o Comportamento da *Zymomonas mobilis*

JOBSES *et al.* (1985) sugeriram um modelo baseado na introdução de um composto chave da biomassa. A atividade deste composto é expressa em termos de concentração de substrato, de produto e do componente da própria biomassa.

A taxa de formação do composto chave é dada por:

$$r_e = f(S)f(P)E \quad (2.16)$$

onde E representa a concentração do componente chave. As funções que relatam a dependência da concentração de substrato e produto são expressas por:

$$f(S) = \frac{S}{K_s + S} \quad (2.17)$$

$$f(P) = K_1 - K_2P + K_3P^2 \quad (2.18)$$

O modelo desenvolvido por JOBSES *et al.* (1985) é composto por um sistema de quatro equações diferenciais, representado da seguinte forma:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X + D(X_F - X) \quad (2.19)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{1}{Y_{SX}} \mu + m_S\right) X + D(S_F - S) \quad (2.20)$$

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{1}{Y_{PX}} \mu + m_P\right) X + D(P_F - P) \quad (2.21)$$

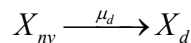
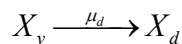
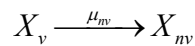
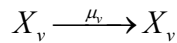
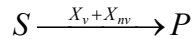
$$\frac{dE}{dt} = (k_1 - k_2 P + k_3 P^2) \left(\frac{SE}{K_S + S}\right) + D(E_F - E) \quad (2.22)$$

onde:

$$\mu = \frac{SE \mu_{\max}}{XK_S} + S \quad (2.23)$$

Outro modelo foi proposto por GHOMMIDH *et al.* (1989), que considera a população de células ativas X_v , não ativas X_{nv} e mortas X_d . Este modelo é baseado nas seguintes suposições:

- Substrato é convertido em energia e produto em uma taxa constante no período de atividade celular, independente de sua taxa de crescimento.
- Em alta concentração de etanol, o efeito de desnaturação do etanol resulta na perda a atividade e/ou morte celular.



onde o subscrito “v”, “nv” e “d” referem-se, respectivamente, à viável, não viável e fração de células mortas. O crescimento e a morte celular são modelados por uma relação linear, onde a concentração de glicose é mantida em excesso:

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{P}{P_c} \right) \quad (2.24)$$

onde P é a concentração de etanol, e P_c é uma constante empírica. A formação de células vivas é dada por:

$$\begin{aligned} \mu_v &= \mu & \text{se } P \leq P_c \\ \mu_v &= 0 & \text{se } P > P_c \end{aligned} \quad (2.25)$$

e a concentração de células mortas é representada por:

$$\begin{aligned} \mu_d &= 0 & \text{se } P \leq P_c \\ \mu_d &= -\mu & \text{se } P > P_c \end{aligned} \quad (2.26)$$

A formação de células não ativas é simulada por:

$$\mu_{nv} = \mu'_{\max} \left(1 - \frac{P}{P_c} \right) - \mu_v \quad (2.27)$$

Baseado nas expressões de cinética acima e no balanço de massa, GHOMMIDH *et al.*, (1989) elaboraram um sistema de equações diferenciais que descrevem o comportamento de culturas contínuas em um reator de mistura perfeita:

$$\frac{dX_v}{dt} = (\mu_v - \mu_d - D) X_v \quad (2.28)$$

$$\frac{dX_{nv}}{dt} = \mu_{nv} X_v - (\mu_d + D) X_{nv} \quad (2.29)$$

$$\frac{dX_d}{dt} = \mu_d (X_v + X_{nv}) - DX_d \quad (2.30)$$

$$\frac{dP}{dt} = Q_p (X_v + X_{nv}) - DP \quad (2.31)$$

onde D é a taxa de diluição. Os valores dos outros parâmetros do modelo são listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Valores dos parâmetros do modelo de GHOMMIDH *et al* (1989)

$\mu_{\max} (h^{-1})$	$\mu'_{\max} (h^{-1})$	$P_c (g/L)$	$P'_c (g/L)$	$Q_p (g/g-h)$
0,42	0,28	75	130	2,2

Posteriormente, JARZEBSKI (1992) modificou este modelo incluindo o efeito de limitação por substrato na taxa específica de crescimento. Dessa forma, o sistema de equações diferenciais passou a ser escrito na forma:

$$\frac{dX_v}{dt} = (\mu_v - \mu_d - D) X_v \quad (2.32)$$

$$\frac{dX_{nv}}{dt} = \mu_{nv} X_v - (\mu_d + D) X_{nv} \quad (2.33)$$

$$\frac{dX_d}{dt} = \mu_d (X_v + X_{nv}) - DX_d \quad (2.34)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\mu_v X_v}{Y_{X/P}} + m_p X_{nv} - DP \quad (2.35)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_v X_v}{Y_{X/S}} - m_s X_{nv} + D(S_F - S) \quad (2.36)$$

onde a taxa específica de crescimento é expressa pela relação:

$$\mu_v = \mu_{\max} \frac{S}{K_1 + S} \left(1 - \frac{P}{P_c} \frac{S}{K_2 + S} \right) \quad \text{se} \quad P \leq P_c (K_2 + S) / S \quad (2.37)$$

e o termo $PS/P_c(K_2 + S)$ relata o efeito complexo de inibição por produto, sendo μ_{nv} e μ_d dados por:

$$\mu_{nv} = \mu'_{\max} \frac{S}{K_1 + S} \left(1 - \frac{P}{P'_c} \frac{S}{K_2 + S} \right) - \mu_v \quad (2.38)$$

$$\mu_d = -\mu_v \quad \text{se} \quad P < P'_c (K_2 + S) / S \quad (2.39)$$

Uma estimação de parâmetros foi realizada por JARZEBSKI (1992) para determinação dos parâmetros do modelo cinético por ele desenvolvido. Estes parâmetros são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros estimados por JARZEBSKI (1992)

$\mu_{\max} = 0,25 \text{ h}^{-1}$	$\mu'_{\max} = 0,21 \text{ h}^{-1}$
$P_c = 70 \text{ g/L}$	$P'_c = 130 \text{ g/L}$
$m_p = 2,6 \text{ g/gh}$	$m_s = 4,42 \text{ g/gh}$
$Y_{X/P} = 0,235 \text{ g/g}$	$Y_{X/S} = 0,095 \text{ g/g}$
$K_1 = 3,0 \text{ g/L}$	$K_2 = 3,0 \text{ g/L}$

Poucos modelos são capazes de representar bem o comportamento complexo da bactéria *Z. mobilis*, que inclui multiplicidade de estados estacionários e oscilações. O modelo proposto por LI (1995) parece ser o que mais se aproxima das características necessárias para uma boa representação de tais comportamentos. Ele considera um efeito de retardo na resposta do crescimento, para as variações da concentração de etanol. O modelo cinético também considera efeito de limitação e inibição pelo substrato. A velocidade de crescimento é independente da velocidade de produção de etanol. Este modelo está formado por cinco equações diferenciais:

$$\frac{dX}{dt} = [\mu(S, P, Z) - D] \cdot X \quad (2.40)$$

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot [S_F - S] - \frac{Q_P \cdot X}{Y_{P/S}} \quad (2.41)$$

$$\frac{dP}{dt} = Q_P \cdot X - D \cdot P \quad (2.42)$$

$$\frac{dZ}{dt} = \beta \cdot [W - Z] \quad (2.43)$$

$$\frac{dW}{dt} = \beta \cdot [Q_P \cdot X - D \cdot P - W] \quad (2.44)$$

Maiores detalhes sobre este modelo serão apresentados no Capítulo 3 – Material e Métodos uma vez que esta modelagem foi objeto de estudo deste trabalho.

2.5 Uso da teoria da bifurcação como ferramenta na modelagem de biorreatores

Diversos modelos de processos químicos e bioquímicos resultam em equações diferenciais não lineares, as quais não possuem solução analítica e são de difícil interpretação. O uso exclusivo de simulação dinâmica pode ser ineficiente ou, até mesmo, incapaz de avaliar o potencial destes modelos. Assim, para investigar estes sistemas recorre-se ao estudo qualitativo das equações diferenciais que procura identificar as características importantes das soluções sem resolvê-las.

A construção de diagramas de bifurcação é uma ferramenta poderosa no estudo qualitativo das equações diferenciais, por obter uma caracterização mais eficiente e completa do comportamento modelo. Várias características importantes do modelo são identificadas via diagrama de bifurcação, tais como as limitações do modelo, capacidade de representar multiplicidade de estados estacionários e ocorrência de comportamento oscilatório. Além disso, os diagramas de bifurcação permitem estudar as influências dos parâmetros do modelo na formação e na estabilidade dos ramos de soluções estacionárias.

Estabilidade

Considerando um sistema de equações diferenciais do tipo:

$$\dot{\mathbf{u}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{u}(t), \xi), \quad \mathbf{u}(\cdot), \mathbf{f}(\cdot, \cdot) \in \mathbb{R}^n, \quad \dot{\mathbf{u}} \equiv \frac{d\mathbf{u}}{dt}, \quad (2.45)$$

onde ξ é o parâmetro de continuação ($\xi \in \mathbb{R}$), trata-se de uma família de sistemas dinâmicos ou equações diferenciais: as soluções dependem tanto do tempo t quanto do parâmetro ξ . A estabilidade local pode ser determinada pela investigação das propriedades da equação (2.45) linearizando em torno do estado estacionário.

A linearização do sistema de equações pode ser expressa por:

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{A}\mathbf{u}, \quad (2.46)$$

onde $\mathbf{u} = \mathbf{u} - \mathbf{u}_s$ e \mathbf{A} é a matriz Jacobiana:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{df_1}{du_1} & \frac{df_1}{du_2} & \dots & \frac{df_1}{du_n} \\ \frac{df_2}{du_1} & \frac{df_2}{du_2} & \dots & \frac{df_2}{du_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{df_n}{du_1} & \frac{df_n}{du_2} & \dots & \frac{df_n}{du_n} \end{bmatrix}, \quad (2.47)$$

Ao analisar a matriz Jacobiana em torno de um ponto fixo, é obtido um conjunto de autovalores complexos:

$$\lambda = \alpha(\xi) \pm i\beta(\xi) \quad (2.48)$$

Trata-se de um foco estável ou instável dependendo do sinal de $\alpha(\xi)$. Variando-se ξ pode-se, eventualmente, passar de um foco instável para um foco estável quando ξ atinge um valor crítico ξ_c . Em ξ_c o sistema dinâmico perde a estabilidade estrutural. Diz-se que ele sofreu uma *bifurcação* e ξ_c é um *ponto de bifurcação* (FERRARA & PRADO, 1995).

ALGUNS CASOS GERAIS DE BIFURCAÇÃO

Bifurcação sela-nó ou dobra ('fold'):

Considerando uma equação diferencial escalar do tipo $\dot{u} = f_\xi(u)$ e admitindo as seguintes condições:

$$\text{Condição 1: } \left(\frac{\partial f_{\xi_0}}{\partial \xi} \right) (u_0) \neq 0 \quad (2.49)$$

$$\text{Condição 2: } \left(\frac{\partial^2 f_{\xi_0}}{\partial u^2} \right) (u_0) \neq 0 \quad (2.50)$$

A primeira condição garante que o gráfico de f cruza o plano $u\xi$ em (u_0, ξ_0) sem tangenciá-lo. Além disso, é possível mostrar que o equilíbrio de $\dot{u} = f_\xi(u)$ é representado por uma curva tangente a linha $\xi = \xi_0$; a segunda condição significa que essa curva apresenta uma tangente quadrática em relação à linha $\xi = \xi_0$ e localmente encontra-se num lado dessa linha. As condições 1 e 2 acima caracterizam a bifurcação sela-nó (SOTOMAYOR, 1973).

Exemplo: Seja a equação diferencial

$$\dot{u} = \xi - u^2 = f_\xi(u), \quad (2.51)$$

Existe solução para $\xi \geq 0$, logo, conforme Figura 2.1, $(\xi, u) = (0, 0)$ é um ponto de retorno. O estudo da estabilidade da equação escalar (2.51) reduz-se à investigação do sinal de df_ξ / du calculado no equilíbrio. A condição de estabilidade é $(df_\xi / du)_{\text{equil.}} < 0$. Segue da equação (2.51) que os pontos de equilíbrio são $+\sqrt{\xi}$ e $-\sqrt{\xi}$. Desde que $\left[(df_\xi / du) \right]_{+\sqrt{\xi}} = -2\sqrt{\xi} < 0$, o equilíbrio $+\sqrt{\xi}$ é estável. Inversamente, $-\sqrt{\xi}$ é instável (FERRARA & PRADO, 1995).

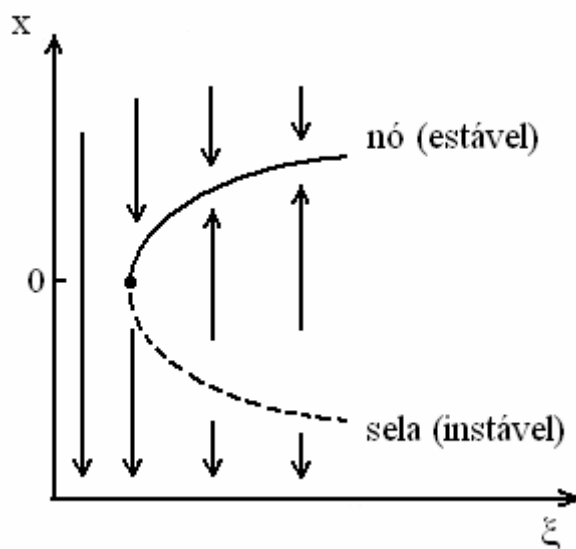


Figura 2.1: Bifurcação sela-nó.

O resultado desta análise de estabilidade é representado na Figura 2.1 (para equilíbrio estável, usam-se linhas contínuas; para equilíbrio instável linhas pontilhadas). O equilíbrio estável é o nó (ramo superior), o equilíbrio instável é um ponto de sela hiperbólico (ramo inferior).

Bifurcação transcritical:

Supondo que $f_{\xi}(u_0) = 0, \forall \xi$, de tal modo que $u = 0$ é um equilíbrio para todo ξ .

Neste caso não é possível satisfazer a *condição 1* (equação 2.49) e uma outra condição deve ser analisada a seguinte condição:

$$\text{Condição 3: } \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial u} \right) (\xi_0, u_0) \neq 0 \quad (2.52)$$

A *condição 3* caracteriza a existência de uma *bifurcação transcritical*. Isto significa que a variação do autovalor do equilíbrio com ξ é não nula em $\xi = \xi_0$; com efeito, $\partial^2 f / \partial \xi \partial u (\xi_0, u_0) = \partial / \partial \xi (\partial f / \partial u) (\xi_0, u_0) = d\lambda / d\xi (\xi_0)$. A *condição 2* (equação 2.50) é mantida mas não implica uma tangência quadrática da curva de equilíbrio (SOTOMAYOR, 1973)

Exemplo: Seja a equação diferencial:

$$\dot{u} = \xi u - u^2 = f_{\xi}(u), \quad (2.53)$$

Os pontos de equilíbrio são $u=0$ e $u=\xi$. Tem-se $df_{\xi}/du = \xi - 2u$. Então $(df_{\xi}/du)_{u=0} = \xi < 0$. O equilíbrio $u=0$ é estável para $\xi < 0$. O ramo $u=0$ perde estabilidade no ponto de bifurcação $(\xi, u) = (0, 0)$. Por outro lado, $(df_{\xi}/du)_{u=\xi} = -\xi < 0$ para $\xi > 0$. Portanto $u=\xi$ é estável para $\xi > 0$. Há *troca de estabilidade* quando o parâmetro de continuação passa por $\xi = 0$. Esse tipo de bifurcação (Figura 2.2) é chamado de *bifurcação transcritical* (FERRARA & PRADO, 1995).

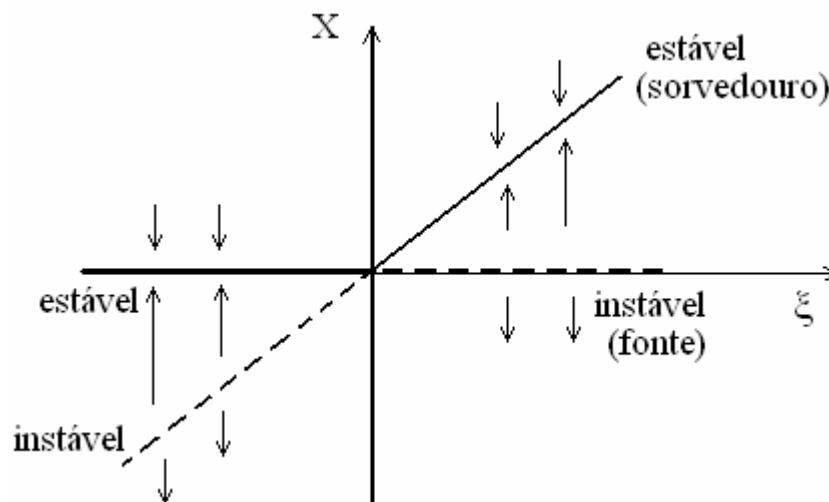


Figura 2.2: Bifurcação transcritical

Bifurcação Supercritical de Forquilha

A *bifurcação de forquilha* ocorre quando o sistema apresenta simetria de algum tipo. Em um sistema unidimensional essa simetria exige que $f_{\xi}(-u) = -f_{\xi}(u)$. Neste caso a *condição 2* (equação 2.50) não é satisfeita e deve ser analisada a seguinte condição:

$$\text{Condição 4: } \left(\frac{\partial^3 f}{\partial u^3} \right) (\xi_0, 0) \neq 0 \quad (2.54)$$

Essa condição junto com a *condição 3* (equação 2.31), é satisfeita pelas *bifurcações de forquilha* no caso unidimensional (SOTOMAYOR, 1973)

Exemplo: Seja a equação diferencial:

$$\dot{u} = \xi u - u^3 = f_\xi(u), \quad (2.55)$$

O ponto de bifurcação é $(\xi, u) = (0, 0)$. Com efeito, os equilíbrios da equação (2.55) são $u = 0$ e $u = \pm\sqrt{\xi}$ (para $\xi > 0$). Tem-se $df_\xi / du = \xi - 3u^2$. Então $(df_\xi / du)_{u=0} = \xi < 0$ para $\xi < 0$. Logo $u = 0$ é estável para $\xi < 0$. Para $\xi > 0$, $(df_\xi / du)_{u=\pm\sqrt{\xi}} = -2\xi < 0$, então ambos os ramos são estáveis para $\xi < 0$. Existe, portanto, uma bifurcação na forma de uma forquilha, daí o nome *bifurcação supercrítica de forquilha* (FERRARA & PRADO, 1995), que é representada na Figura 2.3-a.

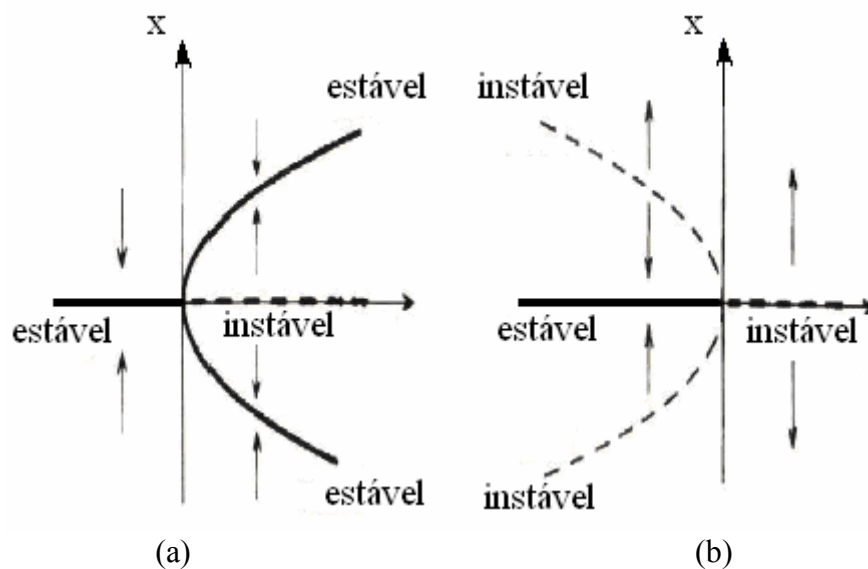


Figura 2.3: Bifurcação de forquilha: (a) supercrítica; (b) subcrítica.

Bifurcação Subcrítica de Forquilha

Seja a equação diferencial:

$$\dot{u} = \xi u + u^3 = f_{\xi}(u), \quad (2.56)$$

Os equilíbrios são dados por $u=0$ e $u = \pm\sqrt{-\xi}$ (para $\xi < 0$). Agora $df_{\xi}/du = \xi + 3u^2$ implica em $(df_{\xi}/du)_{u=0} = \xi$, que é estável para $\xi < 0$. Por outro lado $(df_{\xi}/du)_{u=\pm\sqrt{-\xi}} = -2\xi > 0$ $\xi < 0$, por tanto instável. Então existe perda de estabilidade em $(\xi, u) = (0, 0)$ (Figura 2.3-b). Tal bifurcação chama-se *bifurcação subcrítica de forquilha* (FERRARA & PRADO, 1995).

Bifurcação de HOPF

Considerando um exemplo de sistema de equações diferenciais escrita em coordenadas polares, do tipo:

$$\begin{aligned} \dot{r} &= r(\xi - r^2) \\ \dot{\theta} &= 1 \end{aligned} \quad (2.57)$$

Ao gerar o diagrama conforme Figura 2.3, observa-se uma órbita periódica para $\xi > 0$. Com efeito, $r = \sqrt{\xi} \rightarrow \dot{r} = 0$. Além disso, a órbita é estável já que $\dot{r} < 0$ para $r > \sqrt{\xi}$ e $\dot{r} > 0$ para $r < \sqrt{\xi}$.

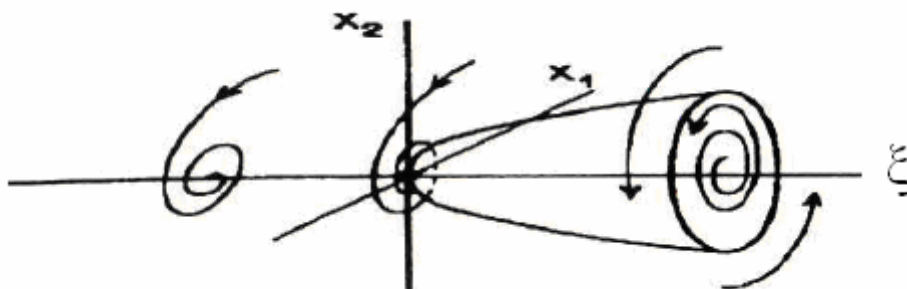


Figura 2.4: Bifurcação de Hopf

Na Figura 2.4 observa-se que em $\xi = 0$ houve uma troca de estabilidade. Passou e equilíbrio estável para um *ciclo limite estável*; o ciclo limite envolve o equilíbrio instável em $\xi > 0$. A bifurcação de um equilíbrio para uma oscilação periódica é chamada *bifurcação de Hopf*. Deve-se observar que a matriz Jacobiana calculada no ponto de bifurcação (*ponto de Hopf*) tem um par de *autovalores puramente imaginários*; essa é uma característica da bifurcação de Hopf (FERRARA & PRADO, 1995).

Condição para Bifurcação de Hopf

Teorema: considerando o sistema da Equação 2.24 tem um equilíbrio (u_0, ξ_0) no qual as seguintes propriedades são satisfeitas:

- (1) $D_u f_{\xi_0}(u_0)$ tem uma par simples de autovalores $\lambda(\xi_0) = \pm i\beta$ e não tem outros autovalores com parte real nula;
- (2) $\frac{d}{d\xi}(\text{Re } \lambda(\xi))|_{\xi=\xi_0} = d \neq 0$.

Então existe o surgimento de ciclos limites em (u_0, ξ_0) e o período inicial (das oscilações de amplitude zero) é $T_0 = 2\pi / \beta$ (MARSDEN & MCCRACKEN, 1976).

Bifurcação Subcrítica e Supercrítica de HOPF

Para descrever a bifurcação em análise, considera-se em duas dimensões escrito na forma:

$$\begin{aligned} \dot{u}_1 &= f(u_1, u_2, \xi) \\ \dot{u}_2 &= g(u_1, u_2, \xi) \end{aligned} \tag{2.58}$$

Se a seguinte condição de não degeneração é mantida:

- $l_1(0) \neq 0$, onde $l_1(\xi) \neq 0$ é o primeiro coeficiente de Lyapunov;
- A parte real dos autovalores complexos, $\alpha(0) \neq 0$

então este sistema é localmente topologicamente equivalente, próximo do equilíbrio, a forma normal:

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= \beta y_1 - y_2 + \sigma y_1(y_1^2 - y_2^2) \\ \dot{y}_2 &= y_1 + \beta y_2 + \sigma y_2(y_1^2 - y_2^2) \end{aligned} \quad (2.59)$$

Onde $y = (y_1, y_2)^T \in \mathbb{R}^2$, $\beta \in \mathbb{R}$, e $\sigma = \text{sign } l_1(0) = \pm 1$.

- Se $\sigma = -1$, a forma normal tem um equilíbrio na origem, o qual é: assintoticamente estável para $\beta \leq 0$ e instável para $\beta > 0$. Além disso, há um único e estável ciclo limite existente $\beta > 0$ de raio $\sqrt{\beta}$. Esta forma de bifurcação, como mostra a Figura 2.5, é chamada *Bifurcação Supercrítica de Hopf* (ANDRONOV, et al. 1971).

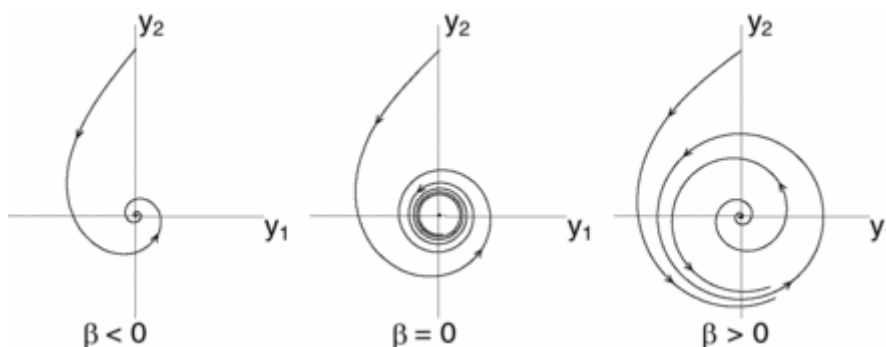


Figura 2.5: Bifurcação Supercrítica de Hopf em um plano (ANDRONOV, et al. 1971)..

- Se $\sigma = +1$, a origem na forma normal é assintoticamente estável para $\beta < 0$ e instável para $\beta \geq 0$, enquanto um único e instável ciclo limite existe para. Esta forma de bifurcação, como mostra a Figura 2.6, é chamada *Bifurcação Subcrítica de Hopf* (ANDRONOV, et al. 1971).

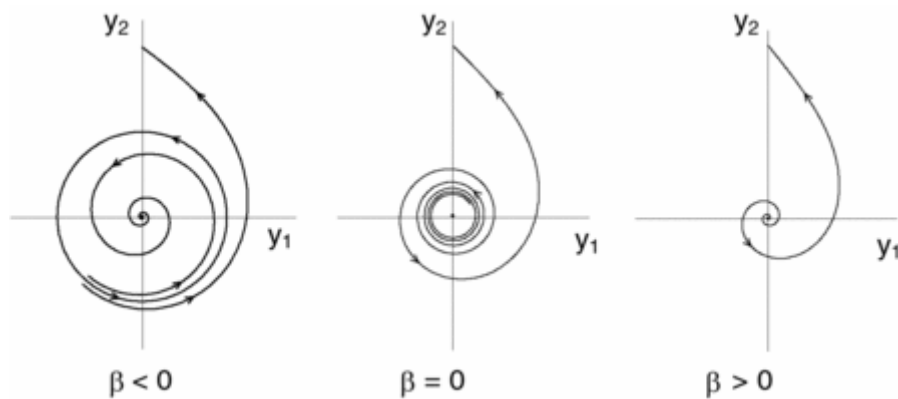


Figura 2.6: Bifurcação Subcrítica de Hopf em um plano (ANDRONOV, *et al.* 1971).

Ciclos Limites em Sistemas Autônomos no Plano

Existem curvas fechadas (atratores/repulsores unidimensionais) que podem atrair ou repelir soluções próximas. Essas curvas chamam-se ciclo limites. Os ciclos limites são soluções periódicas típicas, por exemplo, os osciladores forçados não-lineares.

Para se obter um ciclo limite estável é necessário que a origem seja instável. Como consequência, trajetórias de pequena amplitude movem-se para fora à medida que o tempo passa. Por outro lado, trajetórias de grande amplitude devem se mover para dentro (FERRARA & PRADO, 1995).

No caso plano existem critérios para a existência de ciclos limites (GUCKENHEIMER & HOLMES, 1983)

Teorema de Poincaré-Bendixson: seja Ξ um domínio finito que não contém pontos estacionários e dos quais trajetórias não partem. Então Ξ contém um ciclo limite.

Critério de Bendixson: Dado o sistema de equações diferenciais ordinárias $\dot{x} = f(x, y)$, $\dot{y} = g(x, y)$, se a expressão $\partial f / \partial x + \partial g / \partial y$ não é identicamente nula e não muda de sinal em um domínio Ξ , então a equação diferencial não apresenta órbita fechada em Ξ .

Capítulo 3

3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados estudos teóricos do comportamento dinâmico da bactéria *Zymomonas mobilis* Ag11 DAUFPE 198 em um biorreator tipo tanque perfeitamente agitado operando em modo contínuo (CSTBR), conforme esquema da Figura 3.1

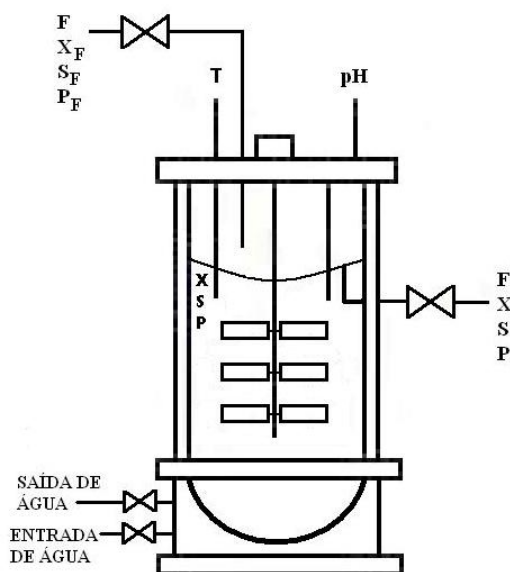


Figura 3.1 – Esquema do biorreator tipo CSTBR

onde: X_F , S_F e P_F são as concentrações de biomassa, glicose e etanol na alimentação e F é a vazão. Admitiu-se que o sistema possui uma agitação perfeita e que a temperatura e o pH são mantidos constantes.

3.1 Modelagem Matemática

O modelo escolhido para investigar o comportamento do sistema foi o desenvolvido por Li (1995). Este modelo é formado por cinco equações diferenciais, sendo as três primeiras resultantes do balanço material, considerando a operação em modo contínuo e as outras duas resultantes da diferenciação de $W(t)$ e $Z(t)$ com relação a t , onde

$W(t)$ e $Z(t)$ são respectivamente as médias ponderadas de primeira e segunda ordem da velocidade de variação da concentração de etanol, definidas por:

$$W(t) = \int_{-\infty}^t dP/dt \Big|_r \psi_w(\tau) d\tau \quad (3.1)$$

$$Z(t) = \int_{-\infty}^t dP/dt \Big|_r \psi_z(\tau) d\tau \quad (3.2)$$

Onde os pesos da velocidade de variação da concentração de etanol na história, $\psi_w(\tau)$ e $\psi_z(\tau)$, são dados por:

$$\psi_w(\tau) = \beta(t - \tau)e^{-\beta(t-\tau)} \quad (3.3)$$

$$\psi_z(\tau) = \beta^2(t - \tau)e^{-\beta(t-\tau)} \quad (3.4)$$

τ é o tempo na história e t é o tempo corrente.

O modelo proposto por Li (1995) é apresentado abaixo:

$$\frac{dX}{dt} = [\mu(S, P, Z) - D] \cdot X \quad (3.5)$$

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot [S_F - S] - \frac{Q_P \cdot X}{Y_{P/S}} \quad (3.6)$$

$$\frac{dP}{dt} = Q_P \cdot X - D \cdot P \quad (3.7)$$

$$\frac{dZ}{dt} = \beta \cdot [W - Z] \quad (3.8)$$

$$\frac{dW}{dt} = \beta \cdot [Q_P \cdot X - D \cdot P - W] \quad (3.9)$$

onde a velocidade de crescimento dinâmico $\mu(S, P, Z)$ é obtida pelo produto da velocidade de crescimento instantâneo $\mu(S, P)$ pela função $f_\mu(Z(t))$:

$$\mu(S, P, Z) = \mu(S, P) \cdot f_\mu(Z(t)) \quad (3.10)$$

A função $f_\mu(Z(t))$ tem um comportamento hiperbólico e representa o efeito de da média ponderada de segunda ordem, $Z(t)$, no crescimento celular:

$$f_\mu(Z(t)) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{e^{\lambda \cdot Z(t) - \delta} - e^{-\lambda \cdot Z(t) + \delta}}{e^{\lambda \cdot Z(t) - \delta} + e^{-\lambda \cdot Z(t) + \delta}} \right) \quad (3.11)$$

A velocidade de crescimento instantâneo é dada por:

$$\mu(S, P) = \frac{\mu_{\max} S \left[1 - \left(\frac{P}{P_{ma}} \right)^a \right] f(P)}{K_s + \frac{S}{g(S)}} \quad (3.12)$$

onde as funções $g(S)$ e $f(P)$ são:

$$\begin{aligned} g(S) &= 0 & \text{se } S &\leq S_i, \\ g(S) &= \left(\frac{K_i - S_i}{(K_i - S_i) + (S - S_i)} \right) & \text{se } S &\geq S_i \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$f(P) = 1 \quad \text{se } P \leq P_{ob}$$

$$f(P) = 1 - \left(\frac{P - P_{ob}}{P_{mb} - P_{ob}} \right)^b \quad \text{se } P_{ob} \leq P < P_{mb} \quad (3.14)$$

$$f(P) = 0 \quad \text{se } P > P_{mb}$$

A velocidade específica de produção de etanol é expressa por:

$$Q_P = \frac{Q_{P_{\max}} \cdot S}{k_{mP} + S} \cdot \left(1 - \left(\frac{P}{P_{me}} \right)^\alpha \right) \quad (3.15)$$

O modelo proposto por Li (1995) considera um efeito de retardo na inibição do crescimento causada pelas variações da concentração de etanol. O modelo cinético também considera o efeito de limitação e inibição pelo substrato. A velocidade de crescimento está desacoplada da velocidade de produção de etanol.

Efeitos como a taxa de variação da concentração de etanol, limitação por substrato e inibição por produto têm sido considerado na modelagem de processos fermentativos na tentativa de representar os comportamentos dinâmicos observados experimentalmente (EDWARDS, 1970; LI, 1995). Os termos de limitação e inibição, considerados no modelo em estudo, foram propostos por VEERAMALLU & AGRAWAL (1990) e estão incluídos na equação da velocidade específica de crescimento.

3.2 Estudo Computacional

O estudo do comportamento dinâmico de um biorreator operando em modo contínuo foi realizado utilizando-se o software de código livre AUTO97 (DOEDEL *et al.*, 1997) obtido via Internet (<ftp://ftp.cs.concordia.ca/pub/doedel/auto/auto.tar.Z>) (Detalhes sobre instalação, ver Apêndice 2). Este programa roda em sistema operacional Linux, também obtido via Internet (<ftp://ftp.conectiva.com.br/pub/conectiva/iso/cl9-1.iso>). Utilizou-se um computador padrão IBM-PC para instalação destes programas.

Através do AUTO97, foram construídos diagramas de bifurcação que são gráficos resultantes de um estudo paramétrico de um modelo representativo de um sistema. Estes gráficos apresentam o comportamento dos estados estacionários em função de um parâmetro de operação também chamado de parâmetro de continuação. O diagrama de bifurcação é uma poderosa ferramenta na modelagem de processos da Engenharia. Através dos diagramas de bifurcação, podem ser identificados comportamentos complexos como multiplicidade de estados estacionários (existência de mais de um estado estacionário para as mesmas condições de operação) e oscilação (variação periódica das concentrações de biomassa, substrato e produto).

Também foram empregados, para realizar as simulações do sistema, softwares de manipulação simbólica (álgebra computacional) e de simulação como Maple 9.5 e Matlab 6.5.

3.2.1 AUTO97

O AUTO é um conjunto de algoritmos integrados executados em Fortran. Estes algoritmos são usados para análise numérica de sistemas de equações não lineares algébricas e de equações diferenciais ordinárias. O propósito principal deste pacote é o cálculo dos ramos de soluções periódicas estáveis ou instáveis de um sistema de equações do tipo:

$$\frac{du}{dt} = f(u(t), \xi), \quad u(\cdot), f(\cdot, \cdot) \in \mathbb{R}^n \quad (3.16)$$

onde ξ denota um parâmetro de continuação (DOEDEL, 1997). Soluções periódicas para a equação (3.16) frequentemente surgem através de bifurcação a partir de uma solução estacionária (bifurcação de Hopf). Por isso, o pacote também contém algoritmos para calcular ramos de estados estacionários e algoritmos para a determinação precisa do ponto de bifurcações de Hopf.

A determinação dos ramos de estados estacionários se resume em resolver o sistema de equações algébricas na forma $f(u, \xi) = 0$. Assim, o pacote contém algoritmos de continuação para sistemas algébricos gerais. Softwares alternativos podem ser vistos no Apêndice 1.

3.2.2 Exemplo de diagrama de bifurcação obtido pelo AUTO97

O sistema de equações 3.17, obtido do manual do AUTO97 e escolhido para exemplificar o funcionamento do software, representa uma reação do tipo $A \rightarrow B$:

$$\begin{aligned}\frac{du_1}{dt} &= -u_1 + \xi(1-u_1)e^{u_2} \\ \frac{du_2}{dt} &= -u_2 + 14\xi(1-u_1)e^{u_2} - 2u_2\end{aligned}\tag{3.17}$$

onde ξ é o parâmetro de continuação e u_1 e u_2 são, respectivamente, o reagente A e o produto B .

A Figura 3.2-a apresenta o diagrama de bifurcação gerado pelo software AUTO97 com base no sistema de equações diferenciais 3.13. No eixo horizontal tem-se o parâmetro de continuação e no eixo vertical a variável u_1 . A Figura 3.2-b apresenta simulações dinâmicas partindo da mesma condição inicial ($u_1 = 1,5$ e $u_2 = 0,0$), mas com diferentes valores de ξ (0,075; 0,140; 0,115). Os estados estacionários e o comportamento oscilatório previstos pelo diagrama de bifurcação são confirmados através da simulação dinâmica (Figura 3.2-b).

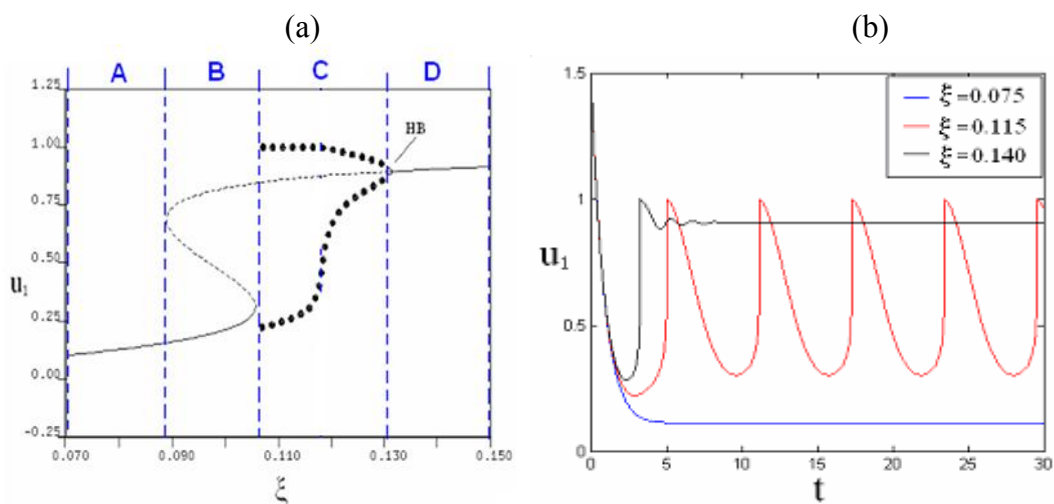


FIGURA 3.2: (a) diagrama de bifurcação da equação 3.13. (b) simulações dinâmicas da equação 3.17

Os diagramas de bifurcação gerados pelo AUTO97 (Apêndice 2), obtidos pela variação de um único parâmetro (Figura 3.2-a), são padronizados conforme seguintes simbologias:

- Linha contínua – soluções estacionárias estáveis

- Linha tracejada – soluções estacionárias instáveis
- Círculos fechados – valores de máximo ou mínimo de soluções periódicas estáveis
- Círculos abertos – valores de máximo ou mínimo de soluções periódicas instáveis
- HB – ponto de bifurcação de Hopf caracterizado pela perda de estabilidade das soluções estacionárias e aparecimento de oscilações com amplitudes grandes;

A Figura 3.2-a mostra um diagrama de bifurcação onde se verifica as seguintes situações:

- $\xi < 0.106$ – na região A existe apenas um ramo de soluções estável (linha contínua); na região B coexistem soluções estacionárias instáveis (linha tracejada) e soluções estacionárias estáveis (linha contínua), nesta região a dinâmica do sistema tende a se afastar dos valores em torno da linha de instabilidade e ser atraído para a linha de estabilidade.
- $0.106 < \xi < 0.131$ – na região C ocorrem soluções estacionárias instáveis e oscilações estáveis. Conforme mostra Figura 3.2-b o sistema dinâmico adquire um comportamento oscilatório.
- $\xi = 0.131$ – ponto de bifurcação de Hopf
- $\xi > 0.131$ – região D, apenas soluções estacionárias estáveis.

Outro exemplo de diagrama de bifurcação, baseado no sistema de equações 3.18, é apresentado na Figura 3.3-a, a qual está organizada pelas regiões A, B, C, D e E: na região

A observa-se um ponto de bifurcação $BP_1 = 0,036$ caracterizando a perda de estabilidade da solução trivial e o surgimento de mais um ramo de solução estacionária instável; na região B, melhor detalhada da Figura 3.3-b, encontram-se dois pontos de bifurcação $HB_1 = 0,063$ e $HB_3 = 0,170$ relacionados com o ramo de soluções periódicas instáveis e o ponto $HB_2 = 0,076$ relacionado ao surgimento do ramo de soluções periódicas estáveis, nesta região, as soluções do sistema de equações diferenciais adquirem um comportamento oscilatório; na região C encontra-se apenas um ramo de soluções estável possível, que é o ramo de soluções periódicas, também observa-se um ponto de bifurcação de Hopf $HB_4 = 0,667$ que determina o fim do ramo de soluções periódicas estável; na região D encontra-se um ramo de soluções estacionárias estável e outro instável que sofrem respectivamente perda e ganho de estabilidade ao atingir o ponto de bifurcação $BP_2 = 1,070$. Na região E ocorre uma bacia de atração em torno do ramo de soluções cujo valor é $u_1 = 1,0$.

$$\begin{aligned}
 \frac{du_1}{dt} &= u_1(1-u_1) - 5,6u_1u_2 \\
 \frac{du_2}{dt} &= -0,25u_2 + 5,6u_1u_2 - 3u_2u_3 - \xi(1-e^{-5u_2}) \\
 \frac{du_3}{dt} &= -0,5u_3 + 3u_2u_3
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

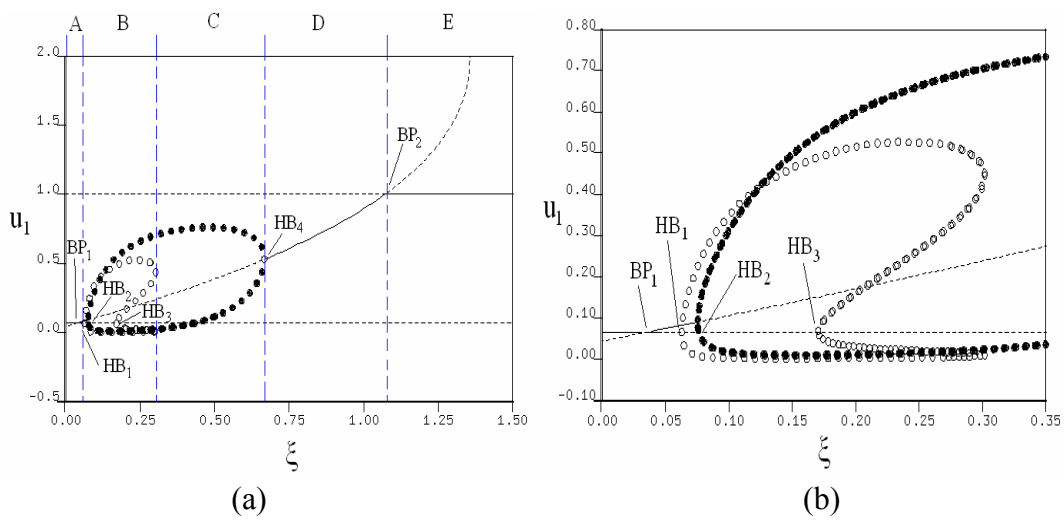


FIGURA 3.3: Diagrama de bifurcação baseado no sistema de equações 3.18.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme exposto no Capítulo 3, os sistemas fermentativos operando em modo contínuo podem apresentar multiplicidade de estados estacionários e comportamento oscilatório para biomassa substrato e produto. Este fato se deve principalmente a variações nas condições iniciais do processo, como por exemplo, a variação da taxa de diluição e variação da concentração de substrato na alimentação.

Neste trabalho, é realizada uma análise teórica do modelo proposto por LI (1995) para descrever o comportamento dinâmico do cultivo da bactéria *Zymomonas mobilis* ATCC 29129 em biorreatores tipo tanque perfeitamente agitado operando em modo contínuo. Esta análise foi realizada através da construção de diagramas de bifurcação e simulação dinâmica.

O uso restrito de simulações dinâmicas para análise de equações diferenciais não lineares é, muitas vezes, ineficiente e incapaz de se observar certas peculiaridades observadas neste tipo de equação. Os diagramas de bifurcação apresentam-se como uma ferramenta da modelagem que permite avaliar o modelo no que se refere à estabilidade, multiplicidade de estados estacionários e determinação de condições operacionais que levem ao comportamento oscilatório.

O modelo estudado consiste em um sistema com cinco equações diferenciais não lineares (Eq. 3.1 a 3.13), o qual foi elaborado para descrever o crescimento da bactéria *Zymomonas mobilis* ATCC 29129, o consumo de substrato e a produção de etanol: Este modelo, apresentado em detalhes no Capítulo 3 (equações 3.1 a 3.11), é composto por um sistema de cinco equações diferenciais não linear.

4.1 Eliminação de problemas de continuidade

Conforme apresentado no Capítulo 3, o modelo desenvolvido por LI (1995) contém duas funções ($f(P)$ e $g(S)$) contínuas, mas não continuamente diferenciáveis. Funções dessa natureza podem provocar diversos problemas numéricos e computacionais de convergência. Por esta razão desenvolvemos duas funções φ_s e ψ_p que substituem respectivamente as funções $f(P)$ e $g(S)$ eliminando os problemas de continuidade:

$$\varphi_s = \frac{(s - s_i)}{2} \left(1 + \frac{e^{(s-s_i)} - e^{(-s+s_i)}}{e^{(s-s_i)} + e^{(-s+s_i)}} \right) \quad (4.1)$$

$$\psi_p = 1 - \left(\frac{p - p_{ob}}{p_{mb} - p_{ob}} f_1 (1 - f_2) + f_2 \right)^b \quad (4.2)$$

onde:

$$f_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{(e^{(p-p_{ob})} - e^{(-p+p_{ob})})}{e^{(p-p_{ob})} + e^{(-p+p_{ob})}} \right) \quad (4.3)$$

$$f_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{(e^{(p-p_{mb})} - e^{(-p+p_{mb})})}{e^{(p-p_{mb})} + e^{(-p+p_{mb})}} \right) \quad (4.4)$$

As funções φ_s e ψ_p substituem respectivamente as funções $g(S)$ e $f(P)$ (Eqs. 4.9 e 4.10), conforme mostra as Figuras 4.1(a) e 4.1(b).

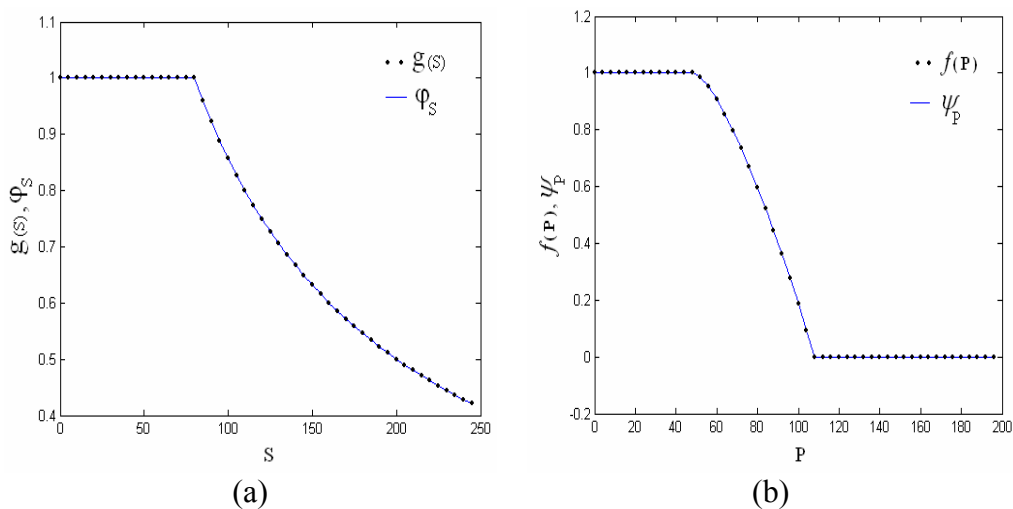


Figura 4.1: Comparação das funções φ_s e ψ_p com as funções $g(S)$ e $f(P)$, considerando $S_i = 80$ g/L, $P_{ob} = 59$ g/L e $P_{mb} = 108$ g/L.

As curvas das funções φ_s e ψ_p , como mostram a Figura 4.1(a) e 4.1(b) estão sobrepostas respectivamente às curvas das funções $g(S)$ e $f(P)$, o que caracteriza uma excelente concordância entre elas.

4.2 Estudo da Estabilidade do Modelo de LI (1995)

Um modelo capaz de representar a dinâmica de fermentações contínuas por *Z. mobilis* foi submetido a uma análise matemática das condições que levam à estabilidade, multiplicidade de estados estacionários e comportamento oscilatório. Esta análise permitiu melhor compreensão da dinâmica do processo, bem como fornece uma base para melhor explorar a capacidade dele representar as fermentações contínuas.

As equações que governam o comportamento dinâmico da bactéria *Z. mobilis* foram apresentadas no Capítulo 3 (eq. 3.1 a 3.5), elas podem ser reescritas na forma vetorial:

$$\frac{d\underline{\Omega}}{dt} = f(\underline{\Omega}, D), \quad \underline{\Omega} = [X, S, P, Z, W]^T \quad (4.5)$$

A solução deste sistema de equações diferenciais é função do tempo, t e os autovalores dependem do parâmetro D .

Multiplicidade de estados estacionários

Os estados estacionários são as soluções da equação (4.5) invariante no tempo que satisfaz:

$$\mathbf{f}(\underline{\Omega}_{ss}, D) = \mathbf{0} \quad (4.6)$$

que equivale as equações (3.1) a (3.5) escritas na forma:

$$f_1 = [\mu(S_{ss}, P_{ss}, Z_{ss}) - D] X_{ss} = 0 \quad (4.7)$$

$$f_2 = D \cdot [S_F - S_{ss}] - \frac{Q_P \cdot X_{ss}}{Y_{P/S}} = 0 \quad (4.8)$$

$$f_3 = Q_{P,ss} \cdot X_{ss} - D \cdot P_{ss} = 0 \quad (4.9)$$

$$f_4 = \beta \cdot [W_{ss} - Z_{ss}] = 0 \quad (4.10)$$

$$f_5 = \beta \cdot [Q_{P,ss} \cdot X_{ss} - D \cdot P_{ss} - W_{ss}] = 0 \quad (4.11)$$

os subscritos ss indicam estado estacionário.

Analisando a equação acima, conclui-se que pode existir mais de um ramo de solução estacionário. Por tanto cada ramo de soluções foram avaliados separadamente.

O ramo de soluções triviais é dado por:

$$\underline{\Omega}_{ss} = [0, S_F, 0, 0, 0]^T \quad (4.12)$$

e o ramo de soluções não trivial é dados por:

$$\underline{\Omega}_{ss} = \left[\frac{DY_{P/S} [S_F - S_{ss}]}{Q_{P,ss}}, S_{ss}, Y_{P/S} [S_F - S_{ss}], 0, 0 \right] \quad (4.13)$$

onde S_{ss} satisfaz a condição:

$$\mu(S_{ss}, P_{ss}, Z_{ss}) = D \quad (4.14)$$

Estabilidade

A análise de estabilidade de um sistema não linear é feita investigando seu comportamento dinâmico próximo do equilíbrio (estado estacionário). O estado estacionário é dito localmente estável se o sistema retorna ao pertinente estado estacionário depois de uma suficientemente pequena e arbitrária perturbação. A estabilidade local de um estado estacionário pode ser analisado linearizando as equações diferenciais do sistema (equações 3.1 a 3.5) em torno do estado estacionário. Esta linearização do sistema de equações pode ser escrita por:

$$\frac{d\Omega}{dt} = A\Omega \quad (4.15)$$

onde

$$\Omega = \begin{bmatrix} X - X_{ss} \\ S - S_{ss} \\ P - P_{ss} \\ Z - Z_{ss} \\ W - W_{ss} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

e A é a matriz Jacobiana do sistema de equações 3.1 a 3.5, que resultam em:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

que é equivalente a matriz:

$$A = \begin{bmatrix} \mu - D & X \frac{\partial \mu}{\partial S} & X \frac{\partial \mu}{\partial P} & X \frac{\partial \mu}{\partial Z} & 0 \\ -\frac{Q_p}{Y_{p/S}} & -D - \frac{X}{Y_{p/S}} \frac{\partial Q_p}{\partial S} & -\frac{X}{Y_{p/S}} \frac{\partial Q_p}{\partial P} & 0 & 0 \\ Q_p & X \frac{\partial Q_p}{\partial S} & X \frac{\partial Q_p}{\partial P} - D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta & \beta \\ \beta Q_p & \beta X \frac{\partial Q_p}{\partial S} & \beta \left(X \frac{\partial Q_p}{\partial P} - D \right) & 0 & -\beta \end{bmatrix}$$

Os auto valores da matriz A são calculados resolvendo a expressão:

$$\det(A - \lambda I) = 0 \quad (4.18)$$

$$\det(A - \lambda I) = \begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & a_{13} & a_{14} & 0 \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & a_{23} & 0 & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} - \lambda & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & 0 & a_{55} - \lambda \end{vmatrix} \quad (4.19)$$

Aplicando o teorema de Laplace na resolução do determinante dessa matriz, temos:

$$\det(A - \lambda I) = a_{45} a_{14} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} - \lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \lambda \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} \end{vmatrix} + (a_{44} - \lambda) \left(-a_{14} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} - \lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \right. \\ \left. + (a_{44} - \lambda) \begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \lambda \end{vmatrix} \right) \quad (4.20)$$

$$\det(A - \lambda I) = a_{45} a_{14} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} - \lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \lambda \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} \end{vmatrix} + (a_{44} - \lambda)^2 \begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \lambda \end{vmatrix} \quad (4.21)$$

$$\det(A-\lambda I) = a_{45}a_{14} \left(a_{21} \begin{vmatrix} a_{32} & a_{33}-\lambda \\ a_{52} & a_{53} \end{vmatrix} - a_{31} \begin{vmatrix} a_{22}-\lambda & a_{23} \\ a_{52} & a_{53} \end{vmatrix} + a_{51} \begin{vmatrix} a_{22}-\lambda & a_{23} \\ a_{32} & a_{33}-\lambda \end{vmatrix} \right) \\ + (a_{44}-\lambda)^2 \left((a_{11}-\lambda) \begin{vmatrix} a_{22}-\lambda & a_{23} \\ a_{32} & a_{33}-\lambda \end{vmatrix} - a_{21} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33}-\lambda \end{vmatrix} + a_{31} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22}-\lambda & a_{23} \end{vmatrix} \right) \quad (4.22)$$

$$\det(A-\lambda I) = a_{45}a_{14} \{ a_{21} [a_{32}a_{53} - (a_{33}-\lambda)a_{52}] - a_{31} [(a_{22}-\lambda)a_{53} - a_{23}a_{52}] + a_{51} [(a_{22}-\lambda)(a_{33}-\lambda) - a_{23}a_{32}] \} \\ + (a_{44}-\lambda)^2 \{ (a_{11}-\lambda) [(a_{22}-\lambda)(a_{33}-\lambda) - a_{23}a_{32}] - a_{21} [a_{12}(a_{33}-\lambda) - a_{13}a_{32}] \\ + a_{31} [a_{12}a_{23} - a_{13}(a_{22}-\lambda)] \} \quad (4.23)$$

resultando em um polinômio característico, $p(\lambda)$, no qual as raízes são os autovalores da matriz A :

$$p(\lambda) = \lambda^5 + \eta_1 \lambda^4 + \eta_2 \lambda^3 + \eta_3 \lambda^2 + \eta_4 \lambda + \eta_5 = 0 \quad (4.24)$$

onde os coeficientes $\eta_1 = -\text{tr}(A)$, $\eta_5 = -\det(A)$ juntamente com os demais são definidos

por:

$$\eta_1 = -(a_{11} + a_{22} + a_{33} + a_{44} + a_{55}) \quad (4.25)$$

$$\eta_2 = -a_{32}a_{23} + a_{11}a_{44} + a_{11}a_{55} + a_{11}a_{22} + a_{11}a_{33} + a_{33}a_{55} + a_{44}a_{55} - a_{31}a_{13} + a_{22}a_{44} \\ - a_{21}a_{12} + a_{33}a_{44} + a_{22}a_{33} + a_{22}a_{55} \quad (4.26)$$

$$\eta_3 = a_{21}a_{12}a_{55} + a_{21}a_{12}a_{44} - a_{11}a_{33}a_{55} - a_{11}a_{44}a_{55} + a_{11}a_{32}a_{23} + a_{21}a_{12}a_{33} - a_{22}a_{33}a_{44} \\ - a_{22}a_{33}a_{55} - a_{21}a_{32}a_{13} - a_{31}a_{12}a_{23} + a_{31}a_{22}a_{13} + a_{31}a_{13}a_{44} + a_{31}a_{13}a_{55} - a_{51}a_{14}a_{45} \\ - a_{11}a_{22}a_{55} - a_{11}a_{33}a_{44} + a_{32}a_{23}a_{55} - a_{22}a_{44}a_{55} - a_{33}a_{44}a_{55} + a_{32}a_{23}a_{44} - a_{11}a_{22}a_{33} \\ - a_{11}a_{22}a_{44} \quad (4.27)$$

$$\eta_4 = -a_{21}a_{12}a_{33}a_{55} + a_{21}a_{32}a_{13}a_{44} - a_{21}a_{12}a_{33}a_{44} + a_{31}a_{12}a_{23}a_{44} - a_{31}a_{13}a_{44}a_{55} \\ - a_{31}a_{53}a_{14}a_{45} - a_{31}a_{22}a_{13}a_{55} + a_{31}a_{12}a_{23}a_{55} + a_{51}a_{14}a_{45}a_{22} - a_{21}a_{52}a_{14}a_{45} \\ + a_{21}a_{32}a_{13}a_{55} - a_{11}a_{32}a_{23}a_{55} + a_{22}a_{33}a_{44}a_{55} - a_{32}a_{23}a_{44}a_{55} - a_{31}a_{22}a_{13}a_{44} \\ + a_{11}a_{22}a_{33}a_{55} + a_{11}a_{22}a_{44}a_{55} - a_{21}a_{12}a_{44}a_{55} + a_{11}a_{22}a_{33}a_{44} - a_{11}a_{32}a_{23}a_{44} \\ + a_{11}a_{33}a_{44}a_{55} + a_{51}a_{14}a_{45}a_{33} \quad (4.28)$$

$$\eta_5 = a_{21}a_{12}a_{33}a_{44}a_{55} - a_{31}a_{52}a_{23}a_{14}a_{45} - a_{11}a_{22}a_{33}a_{44}a_{55} - a_{21}a_{32}a_{13}a_{44}a_{55} \\ + a_{11}a_{32}a_{23}a_{44}a_{55} - a_{31}a_{12}a_{23}a_{44}a_{55} - a_{21}a_{32}a_{53}a_{14}a_{45} + a_{21}a_{52}a_{14}a_{45}a_{33} \\ + a_{31}a_{22}a_{13}a_{44}a_{55} + a_{51}a_{32}a_{23}a_{14}a_{45} + a_{31}a_{22}a_{53}a_{14}a_{45} - a_{51}a_{14}a_{45}a_{22}a_{33} \quad (4.29)$$

Como o polinômio característico é do quinto grau, existem cinco autovalores associados. Eles podem ser reais ou complexos conjugados, que possuem a seguinte forma:

$$\lambda = \theta \pm \varpi i \quad (4.30)$$

onde θ e ϖ são números reais, e i é definido como a raiz de -1 (parte imaginária). Se a parte real de todos os autovalores são negativos, o estado estacionário é localmente assintoticamente estável. No caso de um ou mais autovalores possuírem a parte real positiva, o estado estacionário é instável. Se $\varpi \neq 0$, o sistema apresenta comportamento oscilatório depois de uma perturbação. Dependendo do sinal de θ , a oscilação pode ser amortecida ou crescente. A seguir será mostrada uma análise da estabilidade do sistema de equações diferenciais em estudo, para o ramo de soluções trivial e não trivial.

Uma análise detalhada de estabilidade do sistema de equações diferenciais em estudo requer a solução do polinômio característico de quinta ordem (eq. 4.24) que não apresenta solução analítica. Por isso, deve-se recorrer a métodos numéricos que permitam determinar as raízes reais e/ou complexas do polinômio característico.

4.3 Estimação de parâmetros

O sistema de equações diferenciais em análise (equações 3.1 a 3.5) foi desenvolvido para representar tanto estados estacionários estáveis, quanto comportamentos com oscilações sustentadas. Em sua estrutura existe um conjunto de parâmetros que quando trabalhados permitem ao modelo representar os comportamento observados em experimentos com a bactéria *Zymomonas mobilis*.

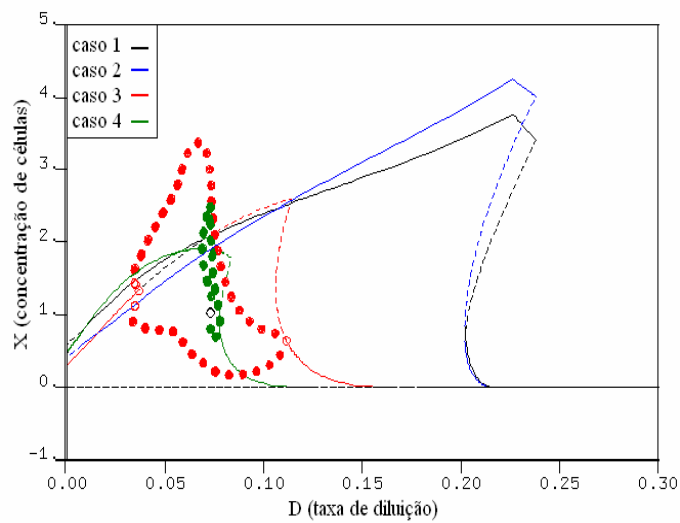
Pesquisadores como LI (1995), DUGULIS (1997) & MCLELLAN (1999) ao realizarem investigações do comportamento em fermentações contínuas por *Z. mobilis* observaram comportamentos como oscilação e multiplicidade de estados estacionários, para diferentes taxas de diluição e concentração de substrato na alimentação. Ao empregar

o modelo de LI (1995), os autores sentiram a necessidade de realizar varias estimação de parâmetros para ajustar o modelo ao processo. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 4.1.

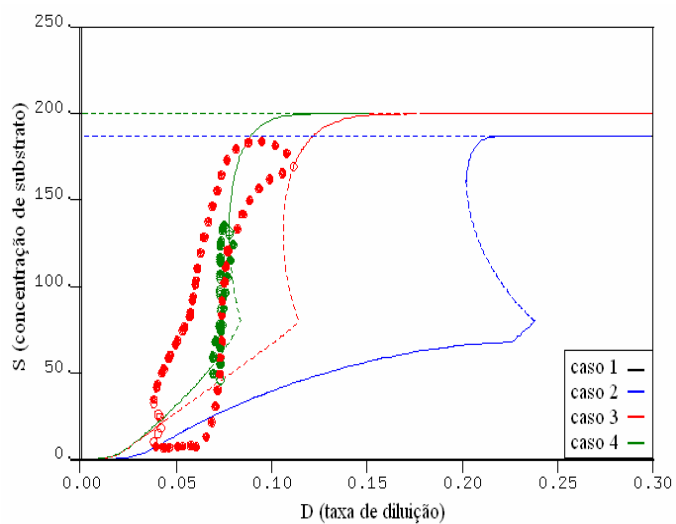
Tabela 4.1: Parâmetros do modelo dinâmico de fermentações com *Zymomonas mobilis*

Parâmetro	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
μ	0,41	0,41	0,41	0,41
P_{ob}	59	59	59	59
P_{ma}	217	217	217	217
P_{mb}	108	108	108	108
P_{me}	120	120	120	120
S_i	80	80	80	80
K_i	200	200	200	200
K_S	0,5	0,5	0,5	0,5
K_{mp}	0,2	0,2	0,2	0,2
$Y_{P/S}$	0,495	0,495	0,495	0,495
S_F	150	187	200	200
a	0,6216	0,6216	0,3142	0,3168
b	0,5516	0,5516	1,415	2,127
α	2,6	8,26	8,770	4,186
β	0,0767	0,0767	0,0366	0,0625
λ	3,8	3,8	21,05	3,988
δ	7,8	7,8	0,8241	0,2251
$Q_{p,max}$	4,2	3,150	2,613	2,95

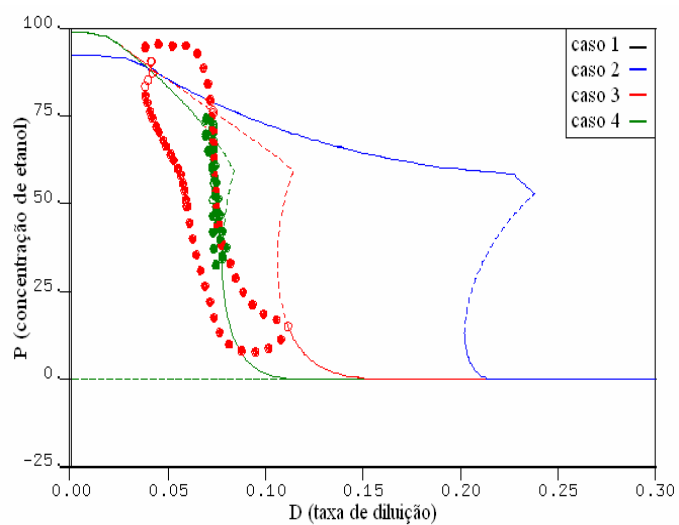
Cada caso mostrado na Tabela 4.1, resulta em diagramas de bifurcação diferentes, os quais podem apresentar ramos de soluções periódicas ou não. Estes diagramas são apresentados nas Figuras 4.2 (a) a 4.2 (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2: Diagrama de bifurcação dos casos abordados na Tabela 4.1.

Conforme Figuras 42, os casos 1 e 2 não ocorrem pontos de bifurcação de *Hopf*, conseqüentemente há apenas ramos de soluções estacionárias estáveis e instáveis. Nas Figuras 4.2 (a) e (b) observa-se uma sobreposição dos diagramas dos casos 1 e 2. Isto se deve ao fato de que só houve variação em relação aos parâmetros α e $Q_{p,max}$. Conforme veremos mais adiante, estes parâmetros não causam mudanças na forma dos ramos de soluções estacionárias para o substrato e produto.

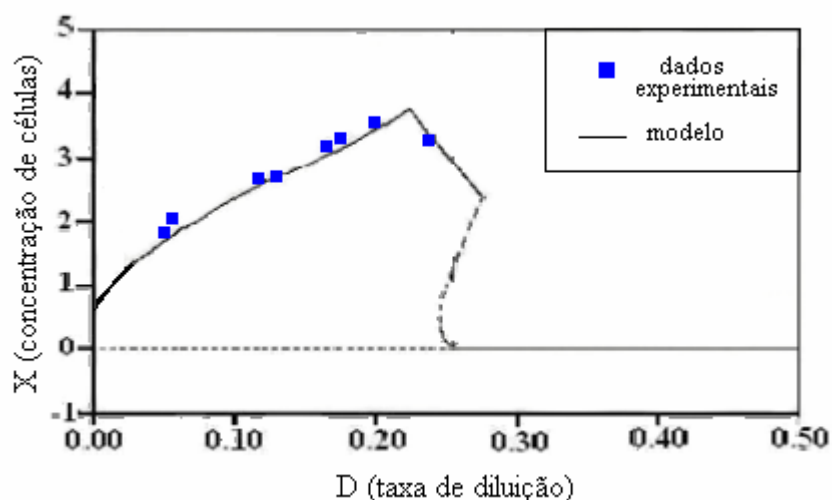


Figura 4.3: uso dos parâmetros do caso 1 para ajustar o modelo as dados experimentais obtidos por LI (1995), conforme Tabela 4.1.

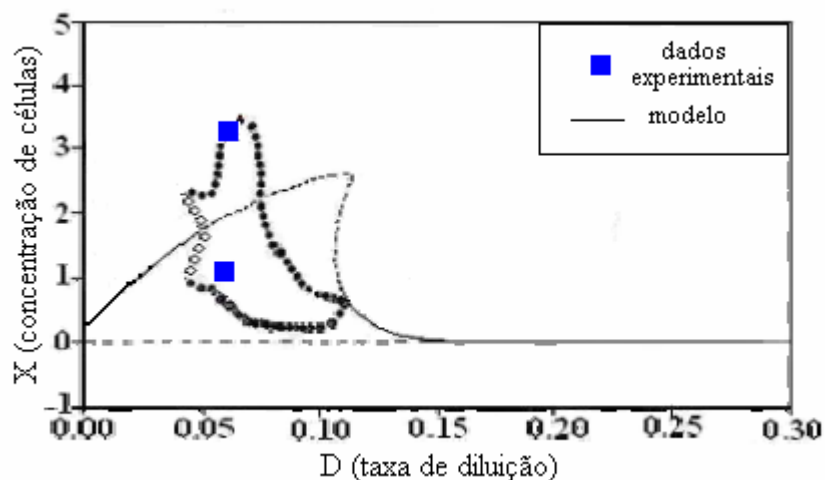


Figura 4.4: uso dos parâmetros do caso 3 para ajustar o modelo as dados experimentais obtidos por LI (1995), conforme Tabela 4.1.

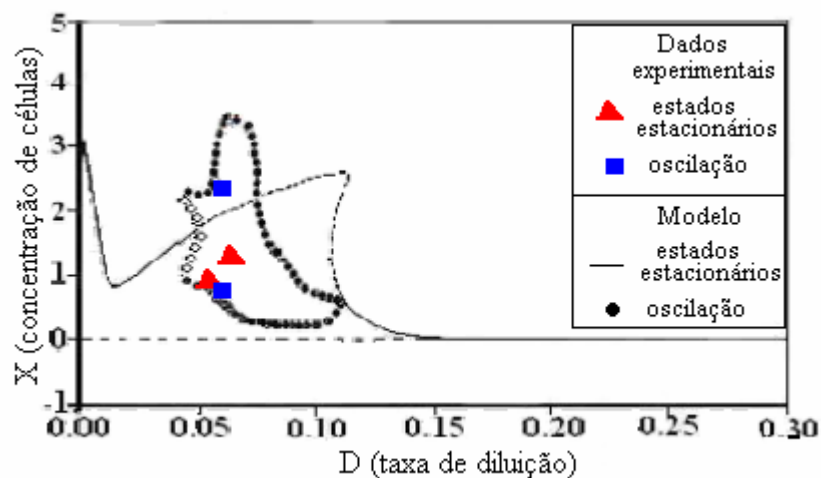


Figura 4.5: uso dos parâmetros do caso 3 para ajustar o modelo as dados experimentais obtidos por CAMÊLO (2004), conforme Tabela 4.2.

Ao empregar o conjunto de parâmetros da caso1 no modelo e confrontando com os dados experimentais de estados estacionários obtidos por LI (1995), observa-se uma boa concordância entre ele (ver Figura 4.3). No entanto não podemos usar estes parâmetros para dados com comportamento oscilatório. Os casos 3 e 4 apresentam soluções periódicas com amplitudes diferentes e pontos de bifurcação distintos.

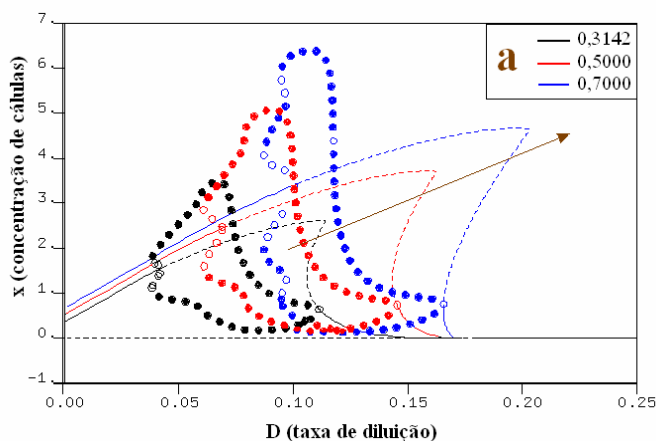
O caso 3 analisado frente aos dados obtidos por LI (1995), apresentam uma boa concordância (Figura 4.4), porém não se observa o mesmo com os dados obtidos por CAMÊLO (2004). Neste último, os estados estacionários não apresentam boa concordância com os dados experimentais (Figura 4.5). Estes resultados mostram que um conjunto de parâmetros podem se ajustar bem a um experimento, mas as vezes não é adequado para outros dados experimentais.

Devido a grande complexidade do modelo em representar tanto estados estacionários como comportamentos oscilatórios seria muito difícil ou impraticável fazer uma estimação de um único conjunto de parâmetros, empregando apenas um método numérico como o de Newton, capaz de representar os comportamentos observados. Por

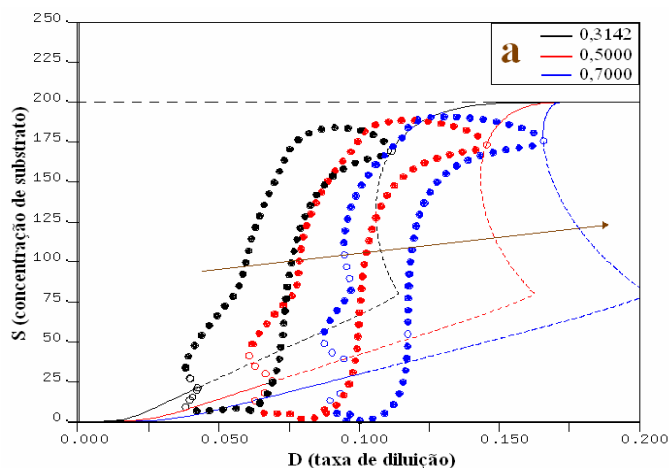
essa razão, optamos por uma análise usando a construção de diagramas de bifurcação, a qual permite destacar a influência de cada parâmetro do modelo na formação dos ramos de soluções estacionárias e periódicas.

Para gerar os diagramas de bifurcação com diferentes conjuntos de parâmetros do modelo empregou-se o programa AUTO97 (APÊNDICE 3). Este programa permitiu realizar uma estimativa dos parâmetros, por tentativa e erro, de forma a ajustar os diagramas de bifurcação aos dados experimentais de fermentações contínuas obtidos da literatura. Esta estimativa foi estabelecida escolhendo-se uma faixa de valores do conjunto de parâmetros $a, b, \alpha, \beta, \lambda, \delta, Q_{p,\max}$ que permitissem identificar ramos de soluções estacionárias e periódicas. Uma vez escolhida a faixa de valores dos parâmetros, foram gerados diferentes diagramas variando cada um deles e permanecendo constante os demais.

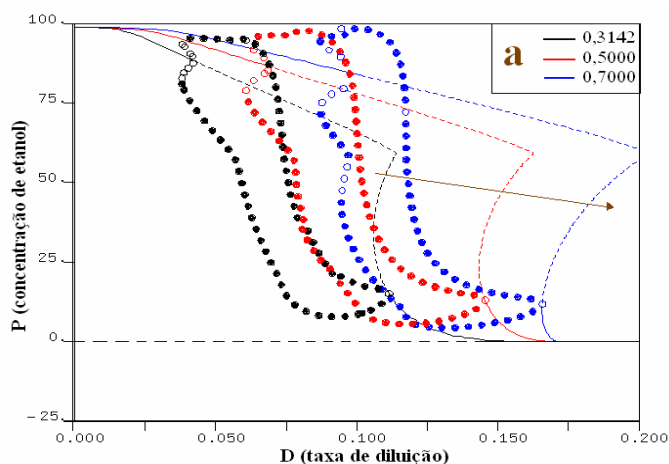
As Figuras 4.6 a 4.13 apresentam a morfologia dos diagramas perante a variação dos parâmetros $a, b, \alpha, \beta, \lambda, \delta, Q_{p,\max}$ e $Y_{p/s}$, onde são observadas as influencias dos referidos parâmetros na formação de estados estacionários, soluções periódicas e pontos de bifurcação.



(a)



(b)

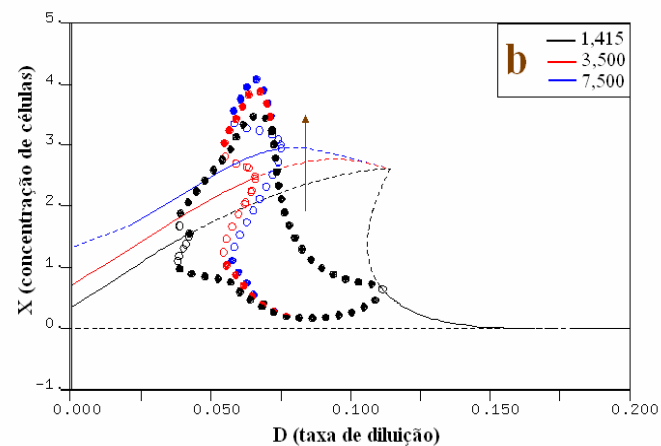


(c)

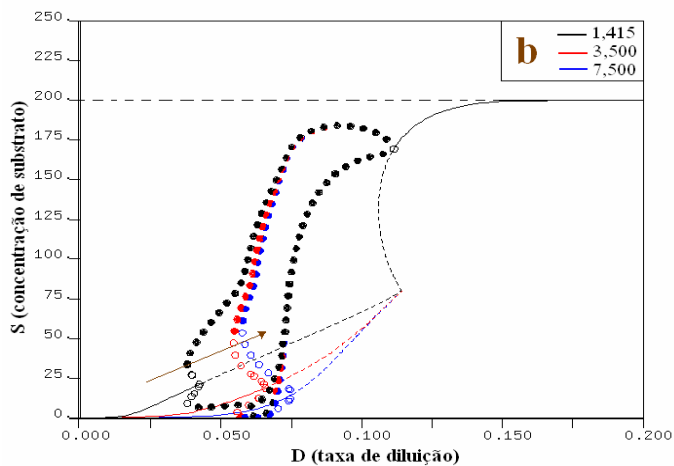
Figura 4.6: Influência do parâmetro a em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

Em cada Figura (4.6(a), por exemplo), foram condensados três diagramas de bifurcação gerados com diferentes valores do parâmetro em estudo. As setas observadas nas Figuras 4.6 a 4.13 indicam o sentido em que há aumento do parâmetro estudado. Nas Figuras 4.6(a–c), observa-se que um aumento do parâmetro a , que está relacionado com a equação (3.8), provoca um deslocamento para direita do ramo estacionário para os três diagramas de bifurcação (X, S e P) e um aumento dos estados estacionários da concentração de células. Este comportamento é esperado uma vez que conforme equação (3.8) um aumento deste parâmetro provoca um menor efeito de inibição por etano, conseqüentemente níveis maiores de concentração de células são obtidos. Em relação ao ramo oscilatório, observa-se para o diagrama de bifurcação de biomassa (X) um aumento

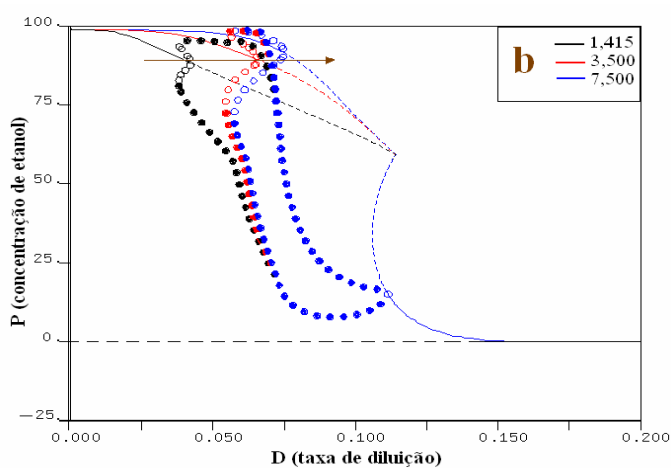
considerável na amplitude da oscilação com o aumento do valor do parâmetro. Este efeito não é tão forte para os diagramas S e P.



(a)



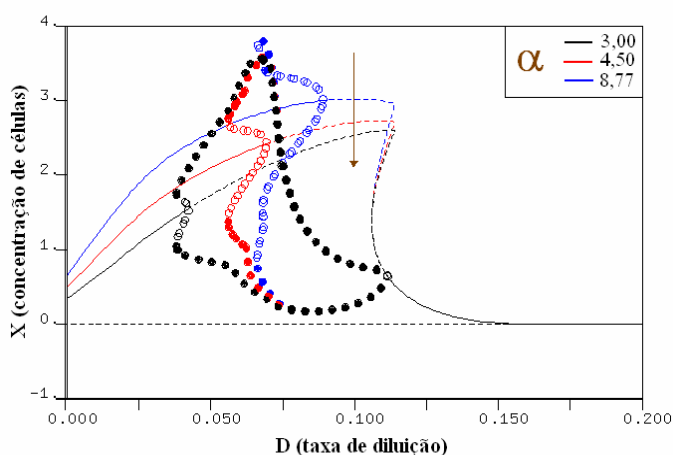
(b)



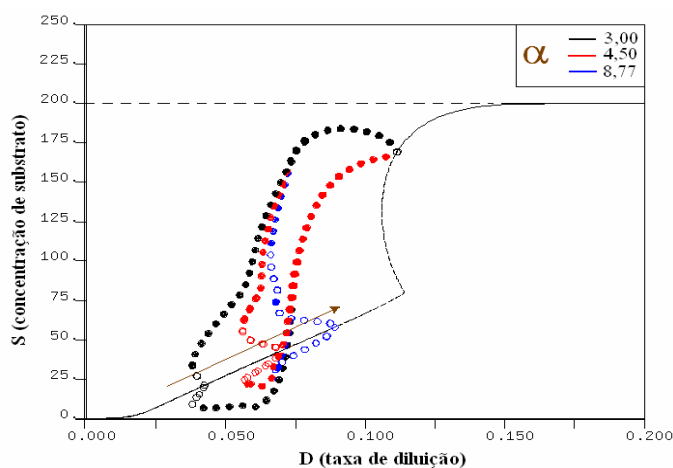
(c)

Figura 4.7: Influência do parâmetro b em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

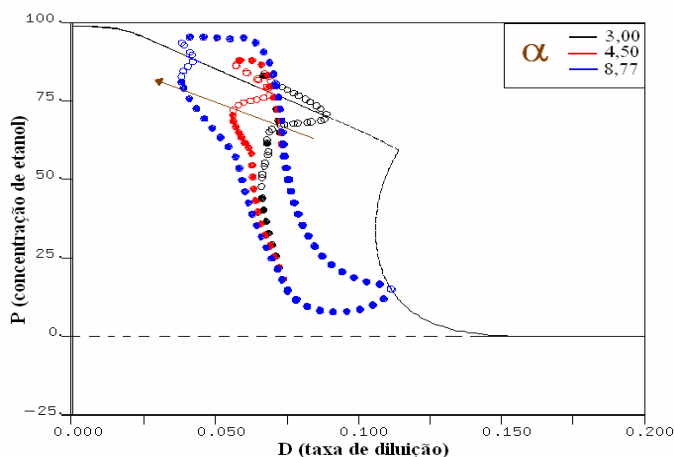
Nas Figuras 4.7(a–c), observa-se que um aumento do parâmetro \mathbf{b} , relacionado com a equação (4.2), age de maneira semelhante para os três diagramas, provocando uma deformação do ramo estacionário para valores de taxa de diluição menores que $0,12 \text{ h}^{-1}$ e deslocamento do primeiro ponto de bifurcação de Hopf caracterizando um maior rendimento. Conforme equação (4.2) este efeito se deve ao fato da função ψ_p aumentar com o aumento deste parâmetro. Consequentemente há um maior crescimento de células e gerando um maior rendimento.



(a)



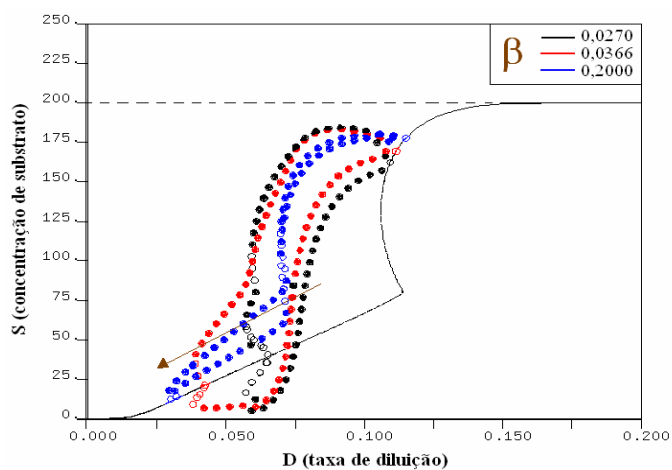
(b)



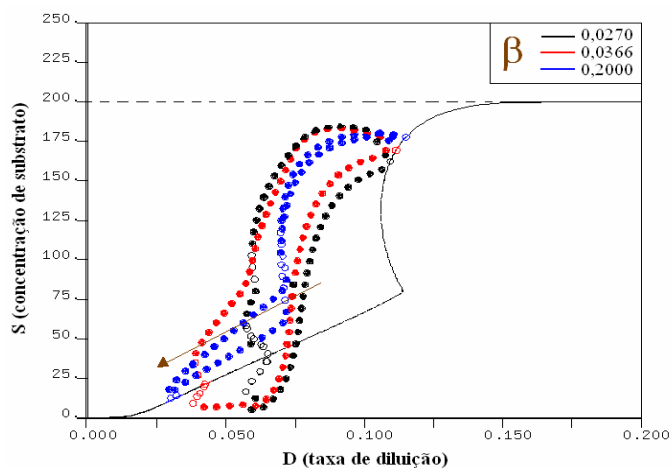
(c)

Figura 4.8: Influência do parâmetro α em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

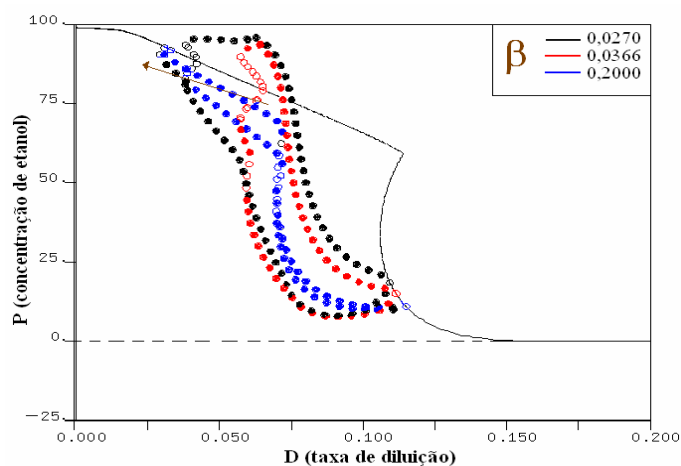
A partir das Figuras 4.8(a–c), observa-se que um aumento do parâmetro α , relacionado com a equação (3.11), provoca uma deformação no ramo estacionário, apenas para diagrama de biomassa (X), e um deslocamento do primeiro ponto de bifurcação de Hopf para os três diagramas, aumentando a região onde se espera um comportamento oscilatório nos diagramas de biomassa (X) e substrato (S), mas diminuindo para o produto (P). Analisando a equação (3.11), relata a produção de etanol, o aumento deste parâmetro um aumento da produção de etanol. Uma vez que etanol é um causador de inibição do crescimento de células, seu mento provoca morte. Desta forma haverá muito substrato para poucas células, resultando novamente no aumento do crescimento celular. Desta maneira ocorrerá um comportamento oscilatório.



(a)



(b)

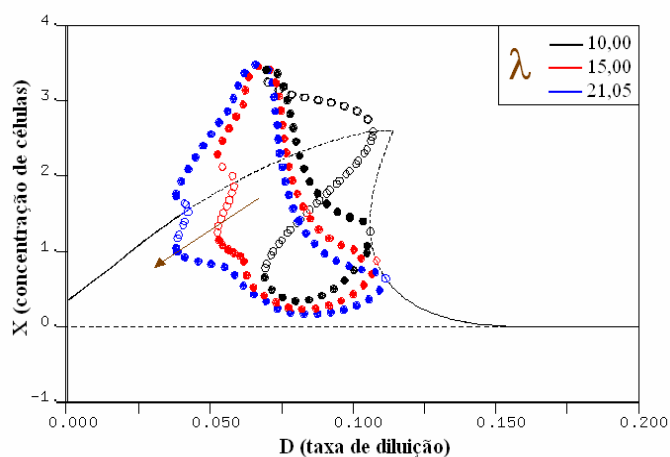


(c)

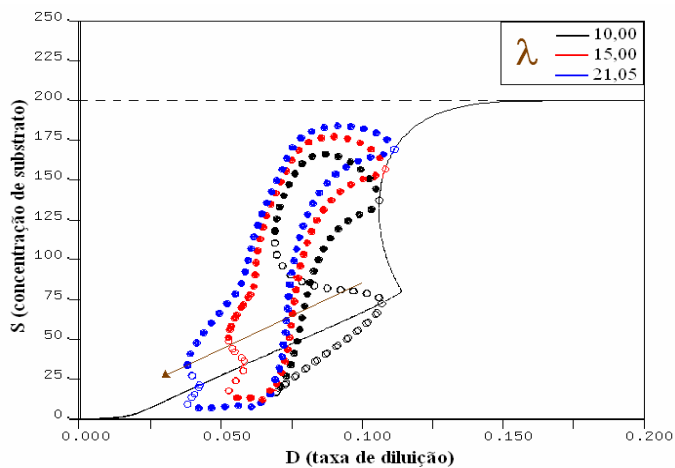
Figura 4.9: Influência do parâmetro β em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

Nas Figuras 4.9(a–c), o aumento do parâmetro β , relacionado com as equações (3.4) e (3.5), não provoca mudanças na forma dos ramos estacionários, mas há deslocamento do primeiro ponto de bifurcação de Hopf, caracterizando um aumento do

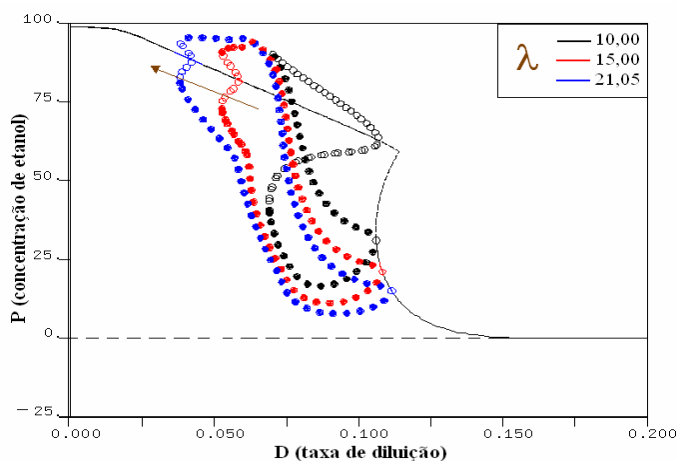
intervalo onde se espera comportamento oscilatório à medida que este parâmetro aumenta. Uma vez que a grandeza Z (equação 3.4) é a média ponderada da velocidade de variação da concentração de etanol, seu aumento o aumento de sua variação provoca também pode provocar comportamento oscilatório.



(a)



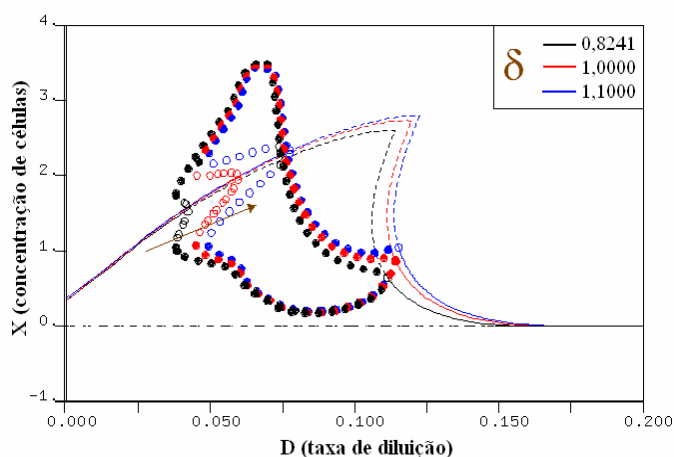
(b)



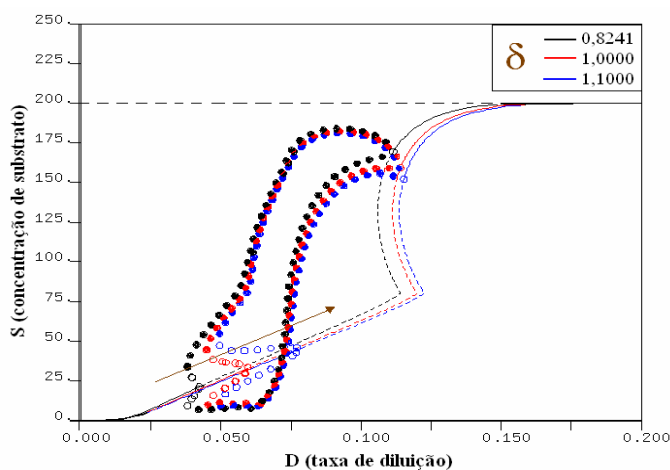
(c)

Figura 4.10: Influência do parâmetro λ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

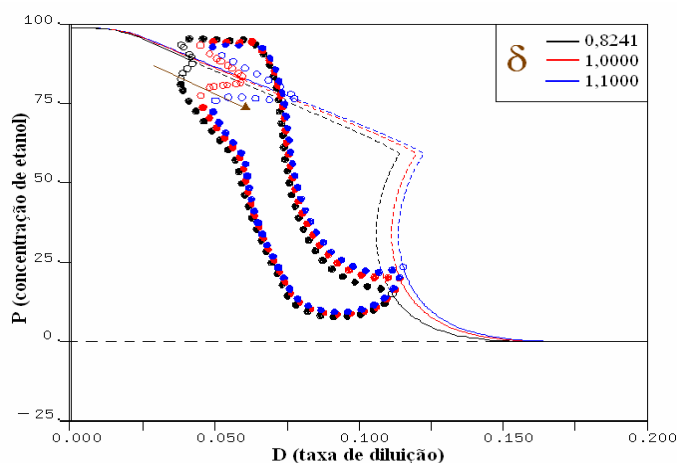
Nas Figuras 4.10(a–c), são apresentados os diagramas que mostram os efeitos provocados pelo aumento do parâmetro λ , que está relacionado com a equação (3.7). O aumento de λ não provoca mudanças na forma dos ramos estacionários, mas observa-se um deslocamento do ponto de bifurcação de *Hopf* caracterizando maiores intervalos de oscilações para λ maiores. Conforme equação (3.7), que se relaciona ao crescimento de células, o aumento deste parâmetro provoca diminuição desta função, trazendo como consequência diminuição da concentração de células.



(a)



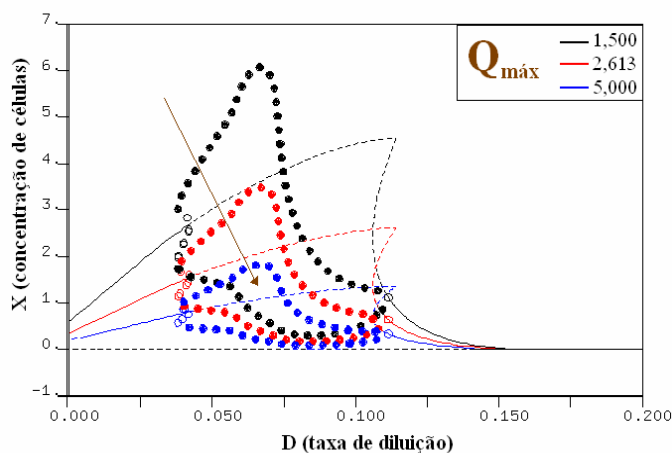
(b)



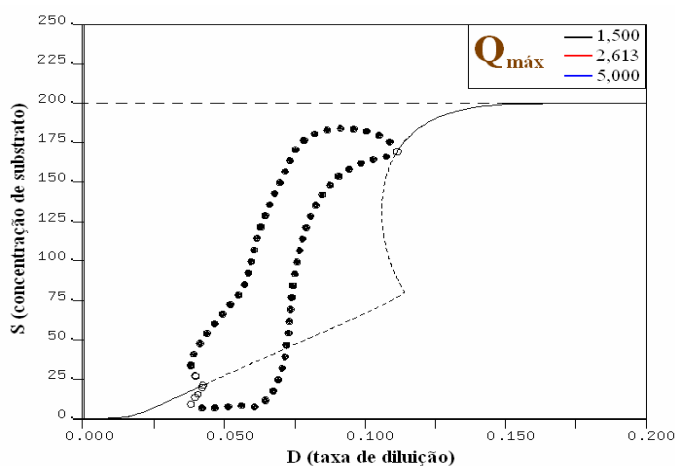
(c)

Figura 4.11: Influência do parâmetro δ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

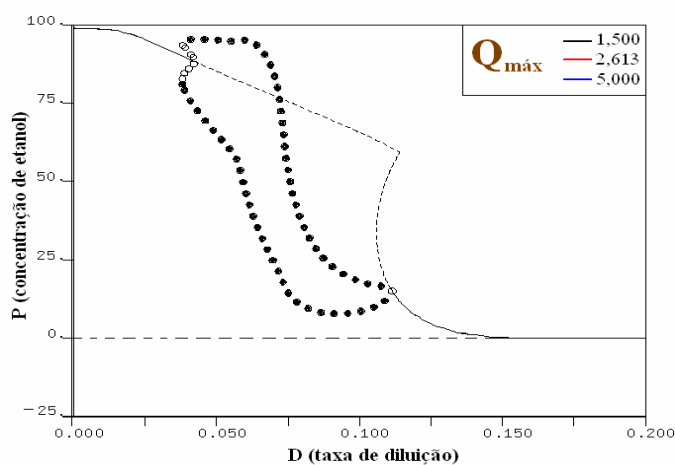
Os efeitos provocados pelo aumento do parâmetro δ são semelhantes para os diagramas de bifurcação das três variáveis (Figuras 4.11(a–c)). Não há uma mudança considerável na forma dos ramos estacionários, mas, uma pequena variação no valor de δ , provoca um deslocamento bastante considerável no primeiro ponto de bifurcação de Hopf. O efeito deste parâmetro é analisado de forma conjunta ao efeito do parâmetro λ , uma vez que eles estão relacionados em uma mesma equação. O efeito deste parâmetro é o oposto a o de λ .



(a)



(b)

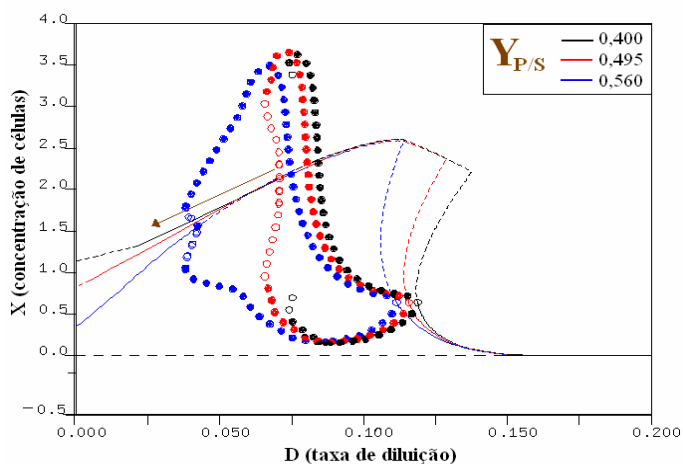


(c)

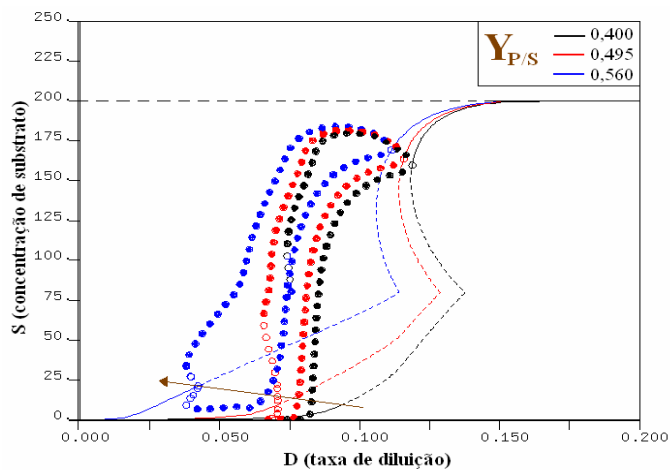
Figura 4.12: Influência do parâmetro $Q_{P,\max}$ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

Nas Figuras 4.12(a–c), são apresentados efeitos provocados pelo aumento do parâmetro $Q_{P,\max}$, que está relacionado com a equação (3.11). Observa-se uma influência

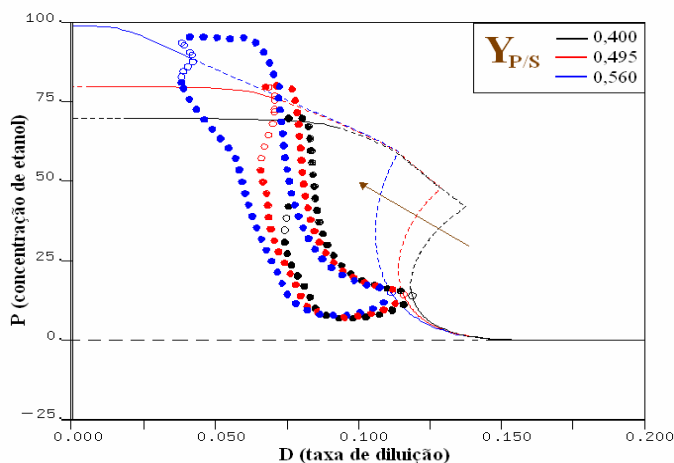
somente para o diagrama de bifurcação de biomassa (X). Isto se deve ao fato do modelo considerado incluir em sua estrutura o desacoplamento entre a velocidade específica de crescimento dinâmico $\mu(S, P, Z)$ e a velocidade específica de produção de etanol Q_p . Conforme equação (3.11) um aumento de deste parâmetro provoca aumento da produção de etano gerando um efeito de inibição por produto.



(a)



(b)

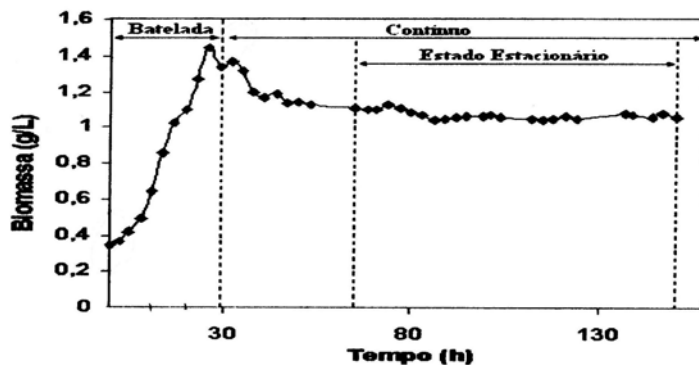


(c)

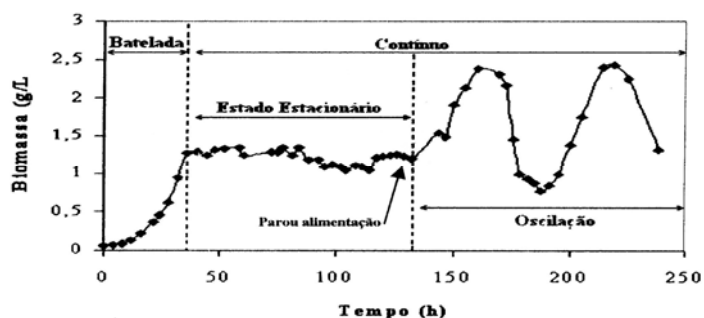
Figura 4.13: Influência do parâmetro $Y_{p/s}$ em relação aos diagramas de bifurcação da concentração de células (a), substrato (b) e produto (c).

As Figuras 4.13(a–c) apresentam como o coeficiente de rendimento de glicose em etanol $Y_{p/s}$, relacionado com a equação (3.2), influência nos ramos de soluções. Para o diagrama de bifurcação de biomassa (X), à medida que o parâmetro $Y_{p/s}$ aumenta há uma diminuição do valor os estados estacionários para baixos valores de taxa de diluição. Para os diagramas de substrato limitante (S) e de produto (P), o valor do primeiro ponto de bifurcação de Hopf diminui com o aumento de $Y_{p/s}$ gerando um aumento da faixa de valores de taxa de diluição onde se prevê o surgimento de comportamento oscilatório.

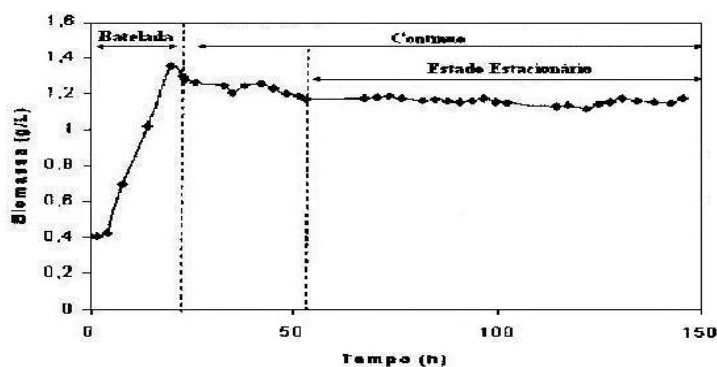
A estimação de parâmetros do modelo foi realizada por tentativa e erro comparando-se os dados experimentais obtidos por CAMÊLO (2004) (Figuras 4.14(a–c)), com os diagramas de bifurcação gerados para ajustar cada parâmetro conforme análise de suas influências mostradas observadas nas Figuras 4.6 a 4.13.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14: Dados experimentais obtidos por Camêlo (2004): (a) $D = 0,06 \text{ h}^{-1}$, (b) $D = 0,0675 \text{ h}^{-1}$, (c) $D = 0,07 \text{ h}^{-1}$

Camêlo (2004), ao realizar cultivos de *Z. mobilis* Ag11 DAUFPE 198 em fermentações contínuas, observou estados estacionários para as taxas de diluições $0,060$, $0,0675$ e $0,070 \text{ h}^{-1}$ (Figuras 4.14 a–c). Em relação à taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$, depois de iniciado o processo contínuo o sistema apresentou comportamento de estado estacionário durante 96,25 horas passando, em seguida, para um comportamento oscilatório por 106 horas.

Durante o comportamento estacionário, uma perturbação causada pela falta de substrato na alimentação, levou o sistema a um comportamento oscilatório conforme Figura 4.14-b.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de biomassa, de substrato limitante e de etanol nos estados estacionários e dos valores de máximo e mínimo das oscilações, quando ocorreu.

Tabela 4.2: Estados estacionários e valores de máximo e de mínimo da oscilação

	D	X	S	P
Estado estacionário	0,06	0,8	42	51
Pontos de mínimo	0,0675	0,75	22	48
Pontos de máximo		2,4	95	97
Estado estacionário	0,7	1,2	55	47

Utilizando, no programa AUTO97 (Apêndice 3), o modelo proposto por LI (1995) e, testando vários conjuntos de parâmetros, chegou-se àquele que melhor representa os dados experimentais (Tabela 4.3). A variação dos valores dos parâmetros foi direcionada pelas observações de como cada um influencia na formação dos diagramas de bifurcação (Figura 4.6 a 4.13).

Tabela 4.3: Parâmetros do modelo de LI (1995) estimados para representar o comportamento dinâmico da bactéria *Z. mobilis* Ag11 DAUFPE 198.

PARÂMETROS OBTIDOS NA LITERATURA		PARÂMETROS OBTIDOS POR ESTIMAÇÃO (TENTATIVA E ERRO)	
Parâmetros	Valores	Parâmetros	Valores
μ_{\max}	0,41	A	0,45
P_{ob}	59	B	1,2
P_{ma}	217	α	15
P_{mb}	108	β	0,0366
P_{me}	120	λ	20,5
S_i	80	δ	1,1
K_i	200	$Q_{P,\max}$	5,2
K_s	0,5	$Y_{p/s}$	0,56

K_{mp}	0,2	_____	_____
S_f	200	_____	_____

Usando parâmetros da Tabela 4.3, foram gerados os diagramas de bifurcação da biomassa, do substrato limitante e do produto em função da taxa de diluição (Figuras 4.15 a 4.17).

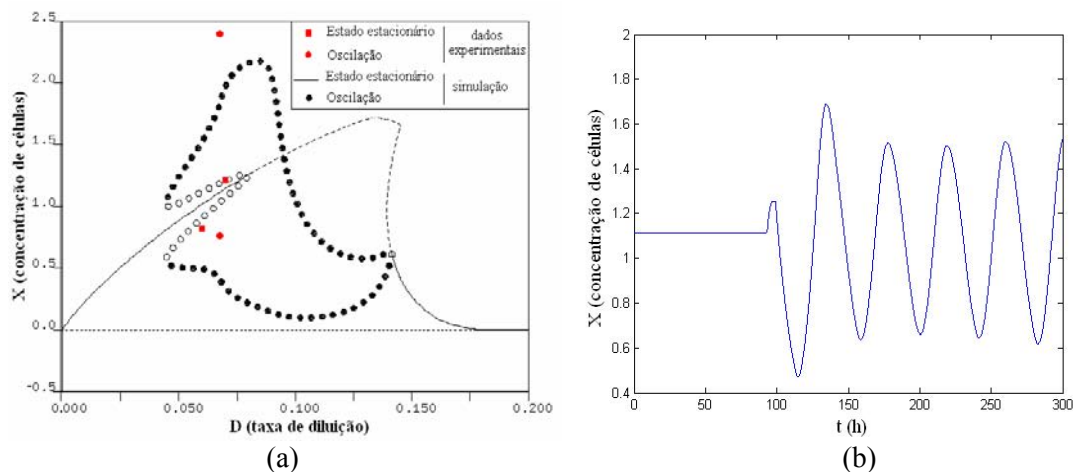


Figura 4.15: (a) Diagrama de bifurcação para a concentração de células usando os parâmetros da Tabela 4.2 no modelo de LI (1995), comparado aos dados experimentais obtidos por Camêlo (2004). (b) Simulação dinâmica da concentração da biomassa para uma taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$.

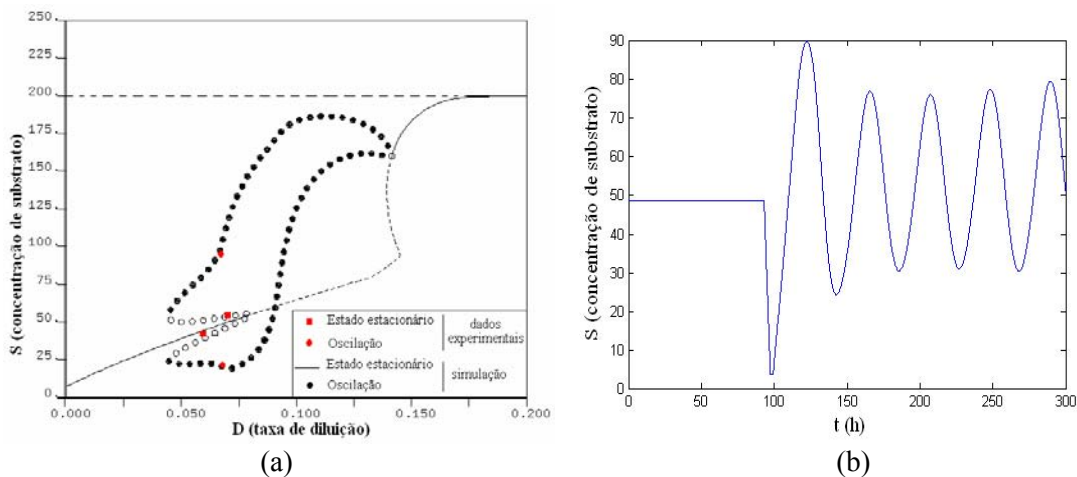


Figura 4.16: (a) Diagrama de bifurcação para a concentração de substrato ao usar os parâmetros da Tabela 4.2 no modelo de LI (1995), comparado aos dados experimentais obtidos por Camêlo (2004). (b) Simulação dinâmica da concentração de substrato para uma taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$.

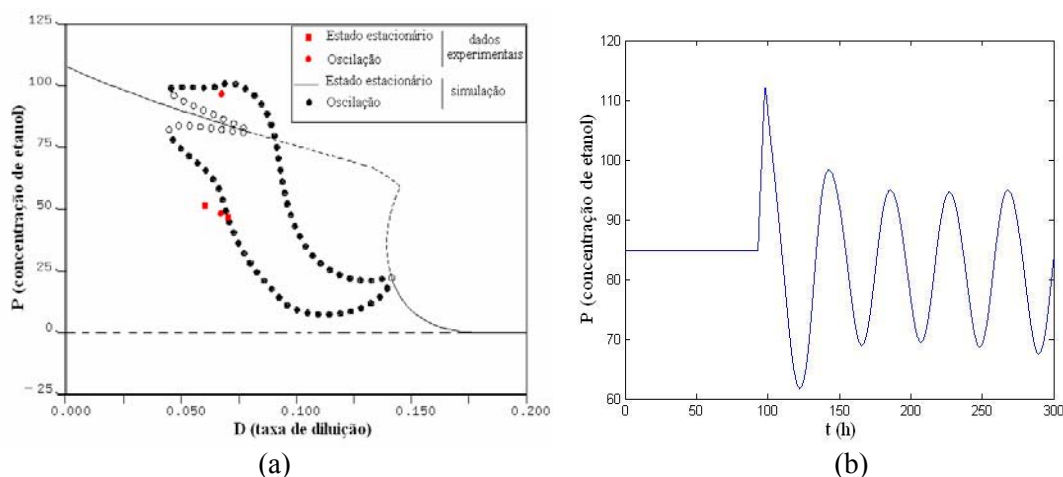


Figura 4.17: (a) Diagrama de bifurcação para a concentração de etanol ao usar os parâmetros da Tabela 4.2 no modelo de LI (1995), comparado aos dados experimentais obtidos por Camêlo (2004). (b) Simulação dinâmica da concentração de etanol para uma taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$.

Na taxa de diluição de $0,0802 \text{ h}^{-1}$, conforme Figuras 4.15 a 4.17, ocorre um ponto de bifurcação de Hopf supercrítico. Neste ponto há uma perda de estabilidade do ramo estacionário, acompanhada pelo aparecimento de oscilações instáveis com amplitudes pequenas e oscilações estáveis com amplitudes maiores. Uma característica de bifurcações de Hopf supercríticas é que este ponto não marca o surgimento de comportamento oscilatório. Antes e depois deste ponto é observado comportamento oscilatório. Já para bifurcação subcrítica, somente antes ou depois do ponto é que se observa comportamento oscilatório. Na taxa de diluição $0,1415 \text{ h}^{-1}$, ocorre um ponto de bifurcação de Hopf subcrítico, sendo possível observar que, em taxas de diluição maiores, não há oscilação do sistema. Para exemplificar a coexistência de soluções periódicas estáveis e estados estacionários estáveis, realizou-se uma simulação de um processo de fermentação contínua para uma taxa de diluição de $0,0675 \text{ h}^{-1}$ que atinge rapidamente o estado estacionário. Após 96,25 horas, simulou-se uma perturbação no sistema tornando a taxa de diluição igual a zero por três. Em seguida, a taxa de diluição retornou ao valor inicial. Essa perturbação provocou um comportamento oscilatório das concentrações de células, de substrato limitante e de produto (Figuras 4.15 a 4.17).

4.4 Dados experimentais obtidos da Literatura

A fim de observar a tendência que as concentrações de células, substrato e produto possuem perante variações da taxa de diluição e diferentes concentrações de substrato na alimentação, foram coletados dados da bactéria *Z. mobilis* e inseridos na Tabela 4.4. Esta Tabela é composta por dados experimentais de vários pesquisadores que trabalharam com diferentes tipos de linhagens de *Z. mobilis* cultivadas em sistemas contínuos.

Tabela 4.4: Dados experimentais de diferentes linhagens de *Zymomonas mobilis*.

	Autor	Meio / Espécie	Linhagem	S_F (g/L)	Taxa de Diluição h⁻¹	X (g/L)	S (g/L)	P (g/L)			
	Jobses (1985)	1	ATCC 10988	148	0,031	0,9	0,0	58			
						1,5	15	68			
				150	0,075	1,1	15	58			
						1,4	25	68			
	Ghommidh <i>et al.</i> (1989)	2	NRRC B- 14022	200	0,05	1,2	25	58			
						3,0	65	85			
	Li (1995)	3	ZM6	200	0,06	1,5	20	45			
						3,2	105	95			
	Camêlo (2004)	4	Ag11 DAUFPE 198	200	0,0675	0,75	22	48			
						2,4	95	97			
	Costa <i>et al.</i> (2001)	5	ATCC 29191	210	0,1	3,9	66	33,85			
						5,9	89	58,98			
	Estado Estacionário	Jobses (1985)	1	ATCC 10988	101,8	0,0197	0,59	0,0	47,0		
							98,2	0,0438	0,94	0,0	45,1
							98,3	0,0708	1,22	0,0	45,9
99,1							0,1048	1,42	0,0	47,1	
100,4							0,1192	1,44	0,06	47,0	
Costa <i>et al.</i> (2001)		5	ATCC 29191	105,0	0,11	3,94	12,60	38,1			
						0,21	4,75	23,10	41,2		
						0,28	4,10	43,02	36,1		
Jobses (1985)		1	ATCC 10988	150,0	0,075	1,6	15	64			
Pinheiro (2001)		6	CP4 DAUFPE 202	150,0	0,03	0,32	124	9,8			
						0,09	0,82	80	30		
						0,12	2,10	44	50		
						0,15	2,60	34	54		
						0,18	2,80	47	46		
Li (1995)		3	ZM6	150,0	0,0505	1,817	0,00	74,16			
						0,0583	2,070	1,72	74,01		
						0,106	2,713	15,25	68,85		
						0,133	2,803	14,88	65,80		
						0,178	3,289	23,81	62,93		
						0,182	3,451	30,22	62,20		

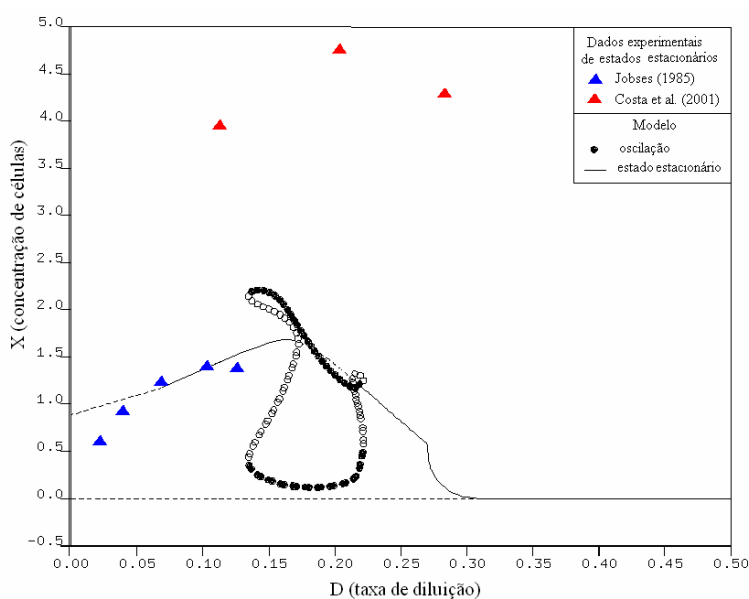
					0,205	3,428	32,93	58,19
					0,236	3,325	40,57	55,64
				187,0	0,0879	2,147	30,33	77,18
				187,0	0,174	3,001	74,21	56,10
Camêlo (2004)	4	Ag11 DAUFPE 198	200		0,06	0,8	42	51
					0,0675	1,2	55	50
					0,07	1,2	55	47

Tabela 4.5: Meios de cultura das espécies estudadas pelos respectivos autores, conforme Tabela 4.4.

Espécie	Meio de cultura das espécies estudadas pelos respectivos autores
1	O meio foi cultivado com glicose e <i>Ca-panthothenate</i> em compostos orgânicos sólidos. A cultura foi mantida a um pH de 5 pela adição de NaOH e a uma temperatura de 30°C. Toda cultura foi mantida anaerobicamente pelo gás N ₂ . Depois de iniciado o crescimento, o fluxo de N ₂ foi parada e o cultivo foi mentido anaerobicamente pela própria produção de CO ₂ , resultando em 100% de CO ₂ na fase gasosa.
2	<i>Zymomonas mobilis</i> NRRC B-14022 foi cultivada no seguinte meio complexo: glicose 200 g/L, (NH ₄) ₂ SO ₄ 2g/L, MgSO ₄ , extrato de levedura 10 g/L. A cultura foi mantida a uma temperatura de 30°C em dois litros em um fermentador SGI com agitador magnético em 400 rpm. O pH foi mantido a 4,8 usando uma solução de NaOH a 2N. O meio foi mantido anaerobicamente pela produção de CO ₂ no reator depois de inoculado.
3	O meio foi esterilizado em 121°C por 15 minutos. A composição do meio usado foi: glicose monohidratada 165 g/L; extrato de levedura 15 g/L; KH ₂ PO ₄ 1,5g/L; (NH ₄) ₂ SO ₄ 1,5g/L ; MgSO ₄ ·7H ₂ O 0,75g/L . Durante toda fermentação experimental o pH foi mantida a 5,0 usando a adição de KOH. A temperatura foi mantida a 30°C e o meio foi agitado a 100 rpm, não aerado.1.
4	O meio de crescimento usado nas fermentações em estudo foi o mesmo usado por LI (1995): glicose 165 g/L, extrato de levedura 15 g/L, KH ₂ PO ₄ 1,5 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄ 1,5 g/L, MgSO ₄ . 7H ₂ O 0,75 g/L. A glicose, o extrato de levedura e os sais foram dissolvidos separadamente em água destilada e esterilizados a 121°C por 15 minutos. Após atingir a temperatura ambiente as soluções foram misturadas. As concentrações do meio utilizadas nos experimentos foram: glicose 200 g/L, extrato de levedura 18,18 g/L, KH ₂ PO ₄ 1,81 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄ 1,81 g/L, MgSO ₄ . 7H ₂ O 0,91 g/L. Linhagem Ag11 foi inoculada em 10 mL de meio de crescimento e incubada por 24 horas a 30°C. Após esse tempo, transferiu-se para um frasco contendo 70 mL do meio nas mesmas condições descritas anteriormente e, depois de 24 horas, transferiu-se para o fermentador contendo 720 mL de meio fermentado.
5	Foi incubada em meio contendo sacarose 10 %, extrato de levedura 1,0 %, (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,1 %, KH ₂ PO ₄ 0,2 % e MgSO ₄ 0,05%. Após incubação por 30 horas, a cultura foi mantida a 4°C e reativada a cada 30 dias. Preparação do inoculo: O inoculo foi preparado cultivando-se a bactéria a 28°C por 24 horas em meio contendo sacarose 10 ou 20 %, extrato de levedura 1,0 g%, (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,1 %, KH ₂ PO ₄ 0,2 % e MgSO ₄ 0,05 %. Condução da fermentação: As fermentações foram realizadas em meio de sacarose nas concentrações de 10 e 20 g%, enriquecido com extrato de levedura e sais,

	conforme preparação do inoculo. <i>Zymomonas mobilis</i> ATCC 29191 foi inoculada, na proporção de 10%, no fermentador de 0,5 L de capacidade e 0,3 L de volume de trabalho, com agitação de aproximadamente 150 rpm e temperatura de 28°C.
6	Os componentes do meio de crescimento sintético foram dissolvidos em água destilada e esterilizados separadamente em grupos (sulfatos, fosfatos, cloretos, glicose, asparagina) a 121 °C por 20 minutos e misturadas a frio assepticamente. A composição do meio sintético foi mantida da seguinte forma: CaCl ₂ .2 H ₂ O 0,25 mg/L; KCl 8,0 mg/L; NaCl 8,0 mg/L; ZnSO ₄ .7 H ₂ O 7,2 mg/L; MnSO ₄ .7 H ₂ O 0,7 mg/L; MgSO ₄ .7 H ₂ O 2,0 g/L; FeSO ₄ .7H ₂ O 5,0 mg/L; K ₂ HPO ₄ 1,75 g/L; KH ₂ PO ₄ 3,5 g/L; Pantotenato de cálcio 10 mg/L; Glicose 40 – 200 g/L; Asparagina (monohidratada) 2 – 10 g/L.

Empregando os parâmetros estimados por tentativa e erro e confrontando o modelo aos dados experimentais da Tabela 4.4, foram gerados diagramas de bifurcação para a concentração de células, concentração de substrato e produto.



(a)

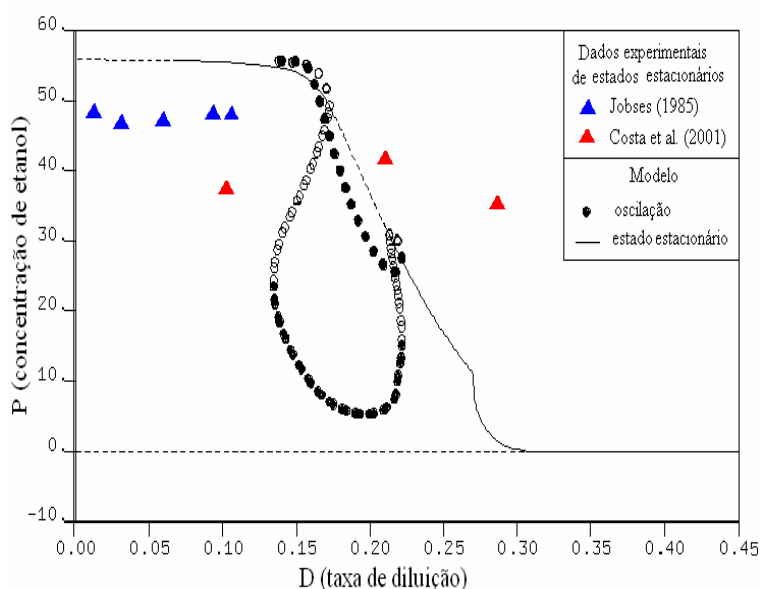
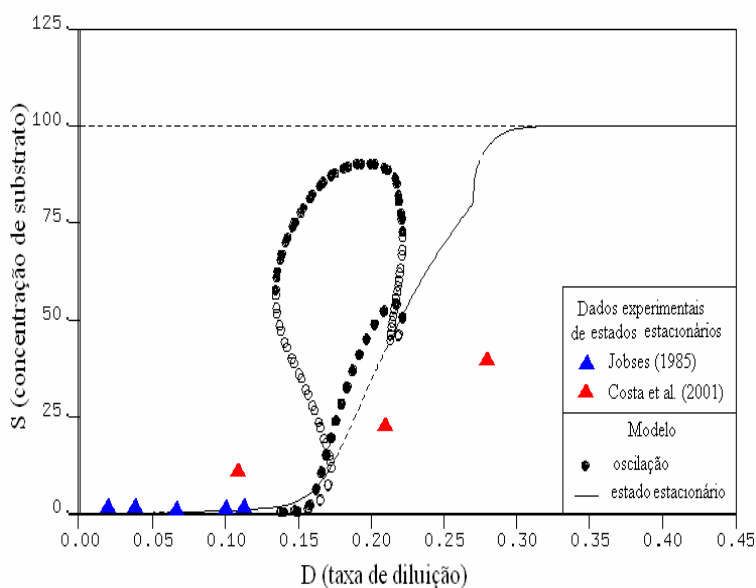
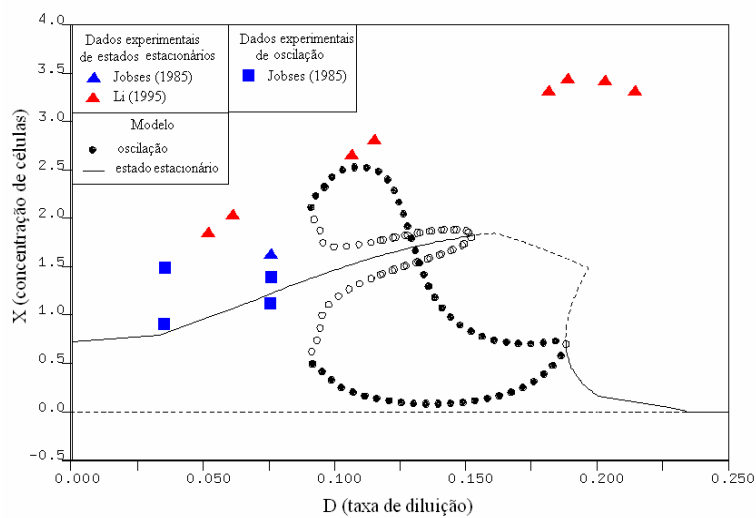
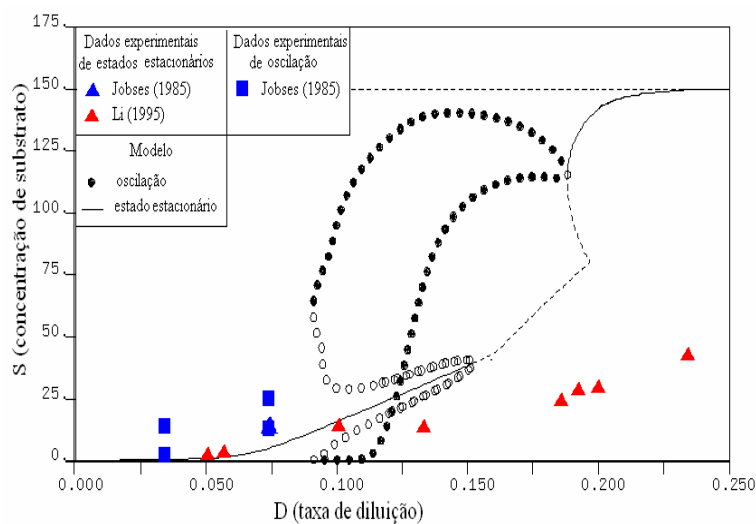


Figura 4.18: Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para $SF=100g/L$: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.

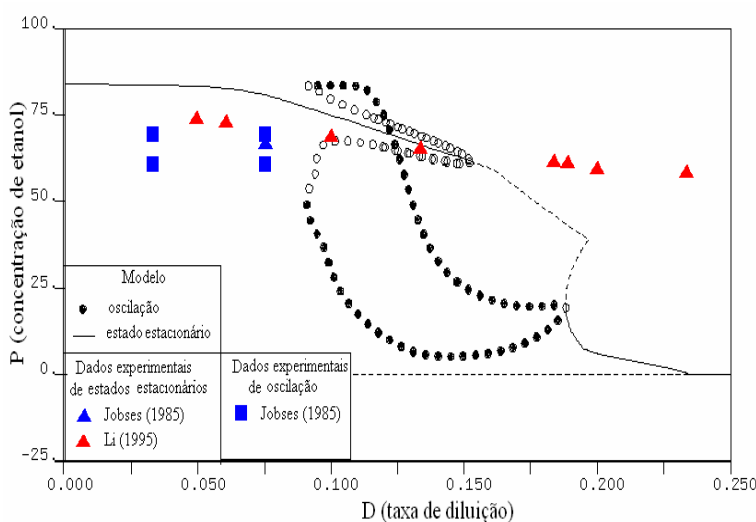
Os diagramas de bifurcação mostrados na Figura 4.18 apresentaram boa concordância em relação aos dados experimentais obtidos por JOBSSES (1985). Em relação aos dados experimentais obtidos por COSTA et al. (2001) não se observou concordância. Para baixos valores de taxa de diluição COSTA et al. (2001) obteve altos valores de concentrações de células e baixas concentrações de etanol.



(a)



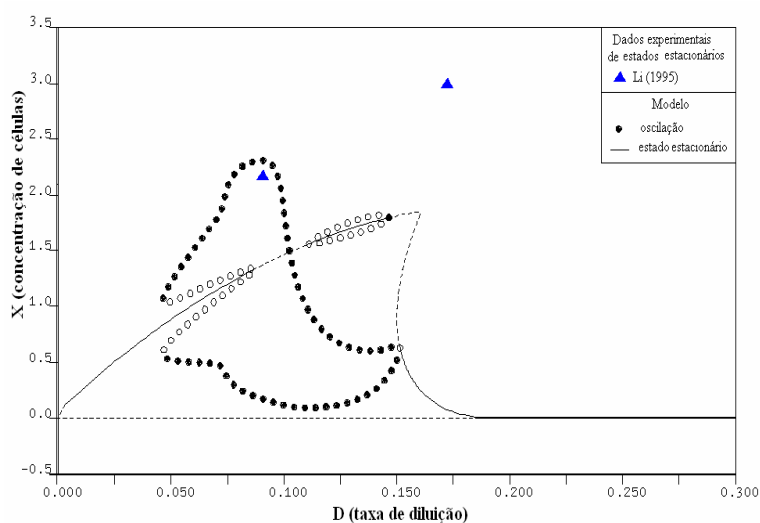
(b)



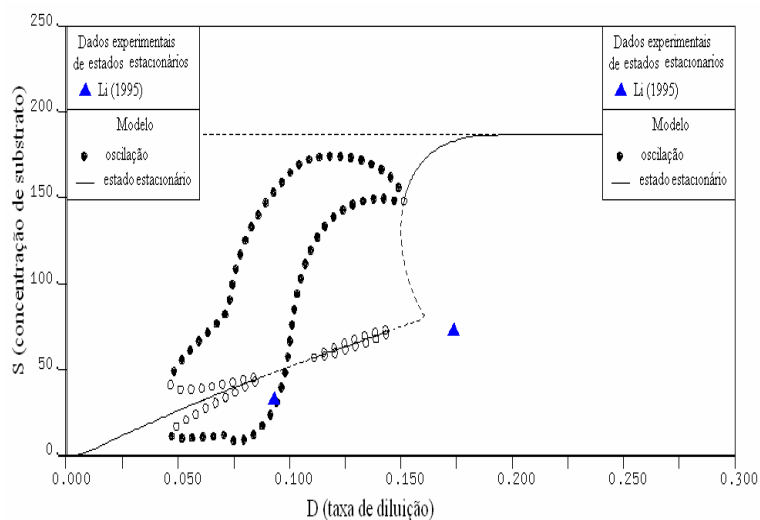
(b)

Figura 4.19: Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para $SF=150\text{g/L}$: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.

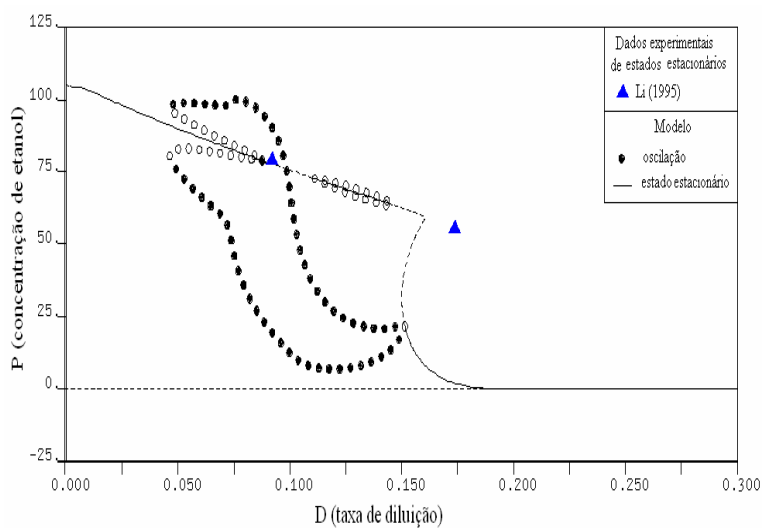
As Figuras 4.19 mostram os resultados experimentais de oscilação e estados estacionários obtidos por JOBSES (1985) e LI (1995). Observa-se que houve há um aumento na concentração de células para valores de taxa de diluição maiores que $1,5 \text{ h}^{-1}$. No intervalo de taxas de diluição de $0,031$ a $0,075 \text{ h}^{-1}$ JOBSES (1985) observa comportamentos oscilatórios, enquanto LI (1995) apresentou dados com estados estacionários para estas condições.



(c)



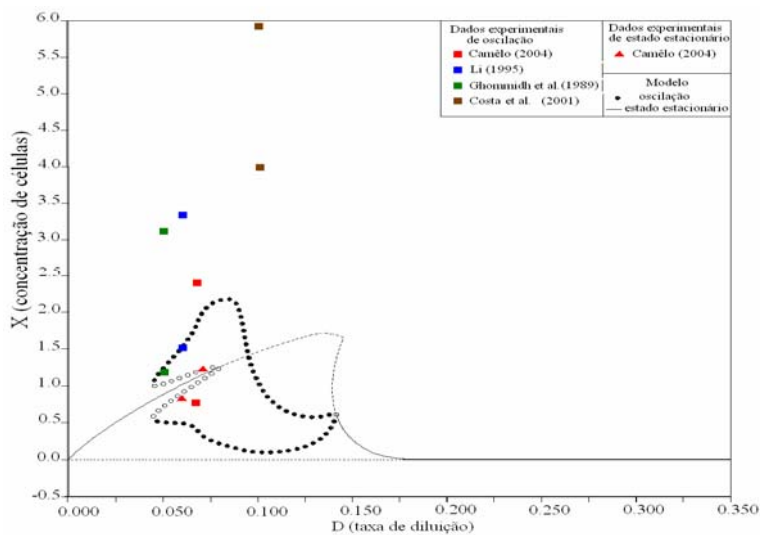
(b)



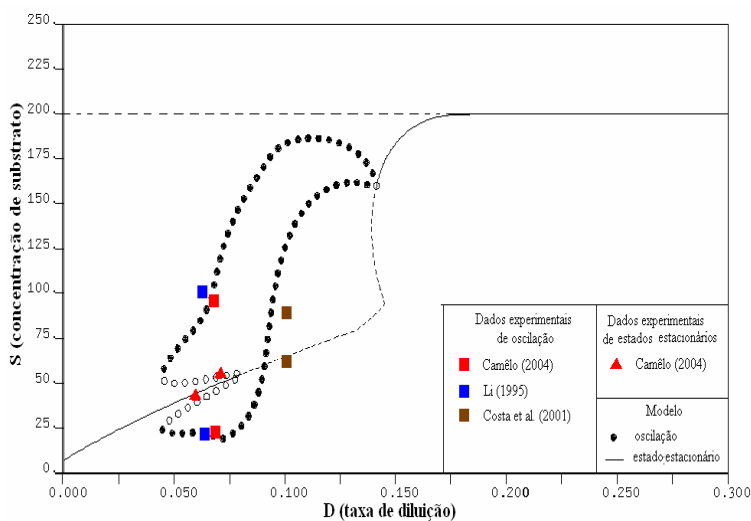
(c)

Figura 4.20: Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para $SF=187\text{g/L}$: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.

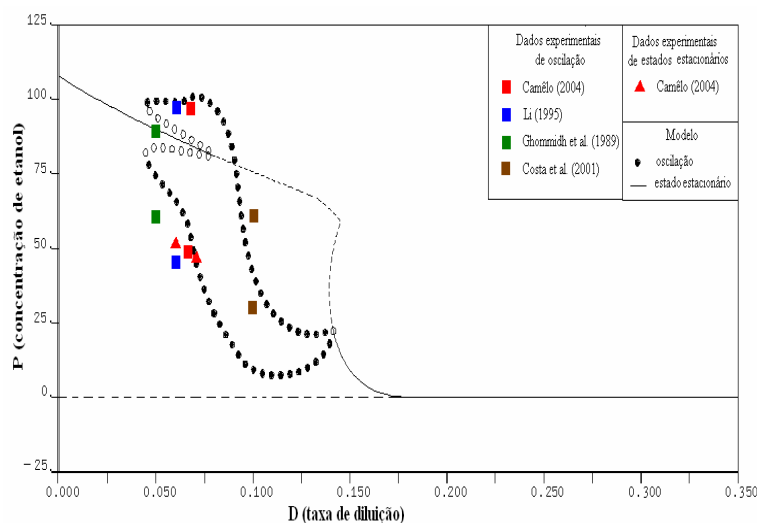
Conforme Figuras 4.20, houve uma diferença significativa entre os dados experimentais de concentração obtidos por LI (1995) e os previstos pelo modelo. O modelo prevê oscilações sustentadas para taxa de diluição trabalhada por LI (1995).



(a)



(b)



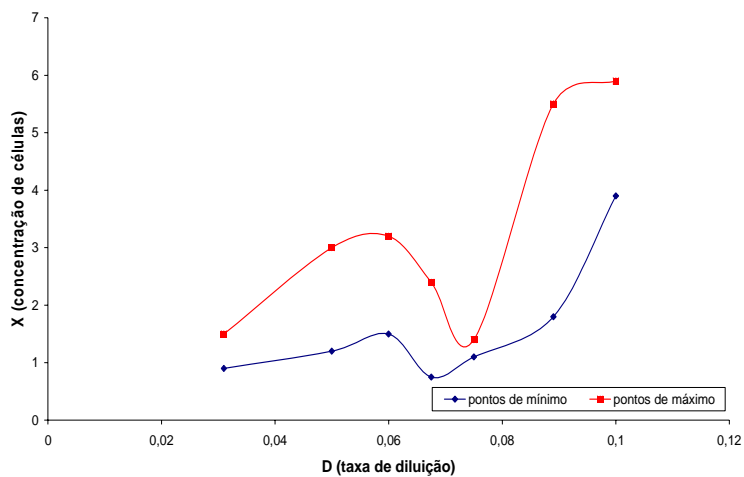
(c)

Figura 4.21: Diagrama de bifurcação frente aos dados experimentais obtidos para $SF = 200\text{g/L}$: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.

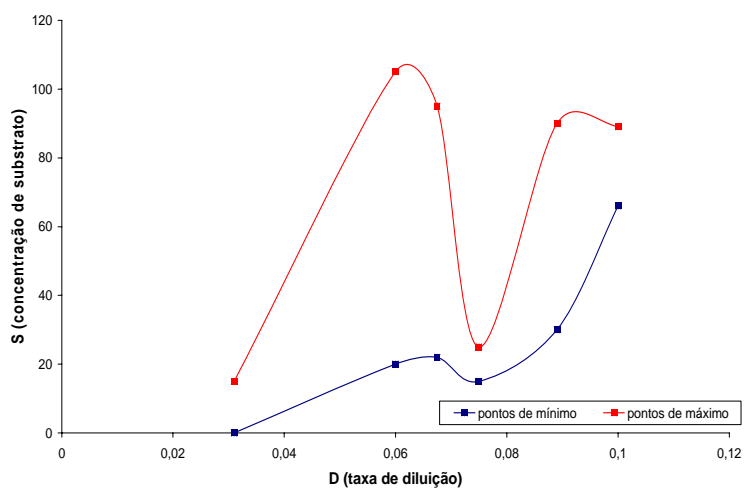
Os diagramas de bifurcação gerados a partir da com $SF = 200\text{g/L}$, mostraram um razoável concordância entre os dados de oscilação de concentração de substrato e concentração de etanol (Figura 4.21). Os dados experimentais de oscilação da concentração de células apresentaram valores altos comparados aos previstos pelo modelo.

Com a finalidade de observar a tendência dos sistemas de fermentações contínuas por *Z. mobilis* diante de variações na taxa de diluição, foram gerados gráficos conforme

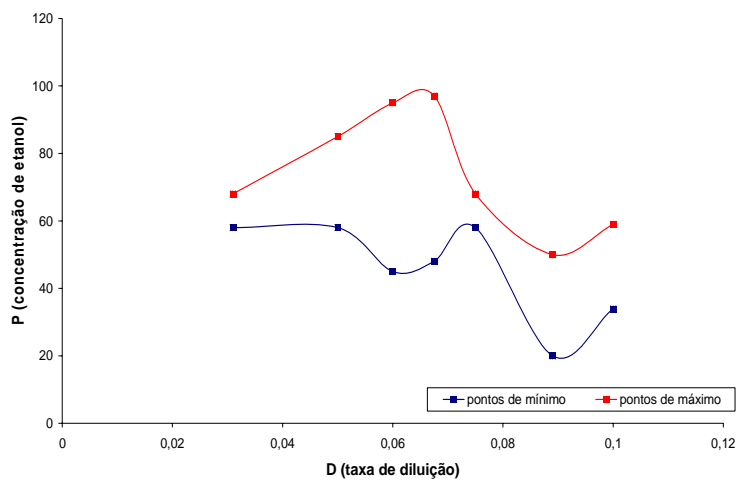
Figuras 4.22 a 4.23. Estes gráficos foram gerados com todos os dados experimentais de oscilação e estados estacionários da Tabela 4.4.



(a)



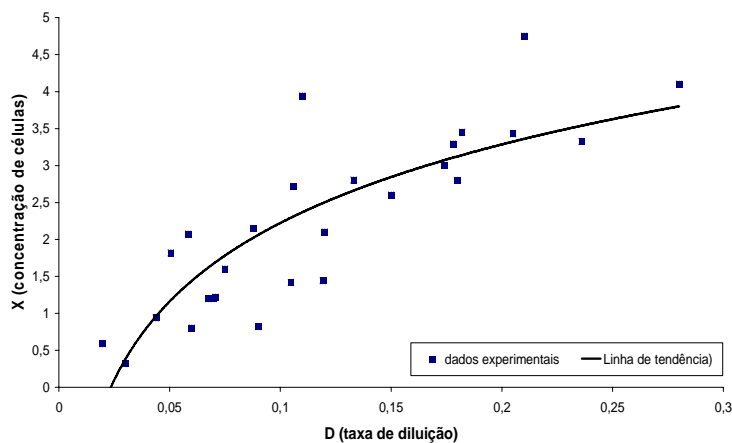
(b)



(c)

Figura 4.22: dados experimentais de comportamento oscilatório para diferentes linhagens: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.

Os dados referentes ao comportamento oscilatório apresentam uma tendência crescente de concentração de células e etanol à medida que a taxa de diluição aumenta. A concentração de substrato apresenta um comportamento decrescente.



(a)

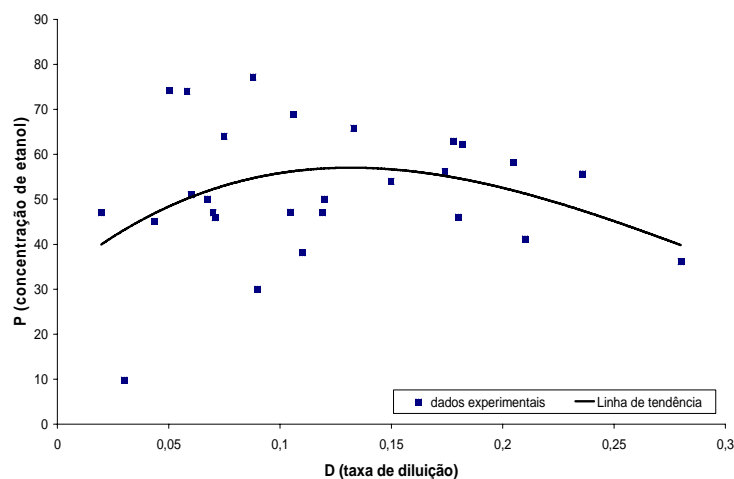
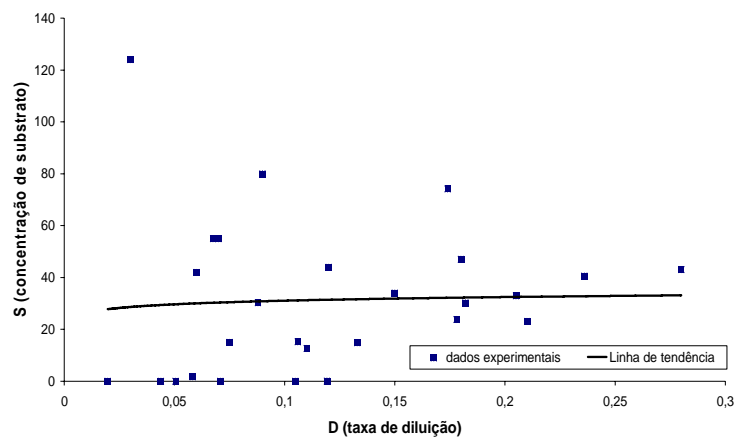


Figura 4.23: dados experimentais de comportamento oscilatório para diferentes linhagens: (a) concentração de células; (b) concentração de substrato; (c) concentração de etanol.

Os dados referentes ao comportamento oscilatório apresentam uma tendência crescente de concentração de células e etanol à medida que a taxa de diluição aumenta. Em relação aos gráficos gerados com todos os estados estacionários estáveis, embora apresentem uma clara tendência ao crescimento da concentração de células, mostrou uma grande dispersão entre os dados. Esta dispersão é observada, mesmo que as concentrações de alimentação de substrato sejam mantidas constantes como visto nas Figuras 4.18 a 4.21. Este fato pode ser atribuído a vários fatores entre eles: os tipos de linhagem, temperatura

em que o microorganismo é cultivado, pH, fonte de aeração, tipos de nutrientes, fonte de carbono e o tempo de cultivo.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

Este trabalho foi dedicado ao estudo dos comportamentos dinâmicos previstos pelo modelo proposto por LI (1995). Este modelo possui uma estrutura bastante complexa sendo capaz de representar multiplicidade de estados estacionários e comportamento oscilatório, desde oscilações amortecidas a sustentadas.

Após a constatação de que as funções ($f(P)$ e $g(S)$) são contínuas, mas não continuamente diferenciáveis, e que, por isso, causam problemas a numéricos relacionados à convergência, estas funções foram substituídas por funções continuamente diferenciáveis do tipo φ_s e ψ_p . As novas funções foram eficientes tanto na reprodução das características das funções $f(P)$ e $g(S)$ quanto na implementação dos métodos numéricos.

O conjunto de parâmetros (\mathbf{a} , \mathbf{b} , α , β , λ , δ , $Q_{p,\max}$ e $Y_{p/s}$) foi estudado para melhor entender como eles influenciam na formação dos diagramas de bifurcação e, assim, poder estimar, por tentativa e erro e observação visual, quais os melhores valores para representar os dados experimentais obtidos da literatura. Estes parâmetros foram trabalhados realizando um estudo morfológico dos diagramas de bifurcação gerados. Para isso, variou-se cada um deles para identificar como eles provocam mudanças na forma dos ramos de soluções. Feito isso, foi possível determinar um conjunto valores para os tais parâmetros que se ajustassem aos dados experimentais da concentração de células (X – biomassa), de glicose (S – substrato limitante) e de etanol (P – produto) obtidos por Camêlo (2004).

Foi observada uma boa concordância entre os diagramas de bifurcação gerados com os parâmetros estimados e os dados experimentais das concentrações de biomassa, glicose (substrato limitante) e etanol (produto) nos estados estacionários para as taxas de diluição de $0,06 \text{ h}^{-1}$, $0,0675 \text{ h}^{-1}$ e $0,07 \text{ h}^{-1}$. Isto também foi comprovado pelas simulações dinâmicas

que apontaram a ocorrência simultânea de soluções estacionárias estáveis e soluções periódicas, também estáveis, para uma faixa de valores da taxa de diluição em torno de $0,0675 \text{ h}^{-1}$.

Referencias Bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andronov, A.A; Leontovich, E.A; Gordon, I.I; and Maier, A.G. –“Theory of Bifurcations of Dynamical Systems on a Plane”, Israel Program Sci. Transl, 1971.
- AIBA, S.; SHODA, M. AND NAGATANI, M. –“Kinetics of Product Inhibition in Alcohol Fermentation”, *Biotechnol. Bioeng.*, **10**: 845-864, 1968.
- BACK, A., GUCKENHEIMER, J., MYERS, M. R., WICKLIN, F. J., AND WORFOLK, P. A. –“DSTOOL: Computer assisted exploration of dynamical systems”. *Notices Amer. Math. Soc.* **39**, April, 303–309. 1992.
- BAILEY, J. E. AND OLLIS, D. F. –“Biochemical Engineering Fundamentals”, Ed. McGraw-Hill. New York, 1986.
- BALAKOTAIAH, V. AND LUSS, D. – “Multiplicity Features of Reacting Systems – Dependence of the Steady-States of a CSTR on the residence time”, *Chemical Engineering Science*, **38**: 1709-1721, 1983.**
- BARATTI, J. AND TORRES, F. –“The effect of pH, temperature and sucrose concentration on high productivity continuous ethanol fermentation using *Zymomonas mobilis*”. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* V. 27, p. 121-128, 1987.
- BAUSA, J. AND TSATSARONIS, G., “Reducing the energy demand of continuous distillation processes by optimal controlled forced periodic operation”, *Computers & Chemical Engineering* , **25**(2-3): 359-370, 2001.
- BEAVAN, M.; ZAWADZKI, B.; DRONIUK, R.; LAWFORDE, H.; AND FEIN, J. – “Comparative Performance Trials with Yeast and *Zymomonas* for Ethanol Production From Corn”, *Ap. Biotecem. Biotechnol.*, **20/21**: 319-326, 1989.
- BRUCE, L. J.; AXFORD, D. B.; CISZEK, B. AND DAUGULIS, A.J. – “extractive Fermentation by *Zymomonas mobilis* and the Control of Oscillatory Behaviour”, *Biotechnol. Lett.*, **13**: 291-296, 1991.
- CAMÊLO, A. C. – “Estudo Computacional-Experimental do Comportamento Oscilatório em Fermentações contínuas com *Zymomonas mobilis*”, Recife-PE, 2004 (Dissertação de Mestrado, DEQ/Universidade Federal de Pernambuco).
- CHEN, CHING-I; McDONALD, K. A AND BISSON, L. – “Oscillatory Behavior of *Saccharomyces cerevisiae* in Continuous Culture: I. Effects of pH and Nitrogen Levels”, *Biotechnology and Bioengineering*, **36**: 19-27, 1990.
- CHEN, CHING-I; MCDONALD, K. A AND BISSON, L. – “Oscillatory Behavior of *Saccharomyces cerevisiae* in Continuous Culture: II. Analysis of Cell Synchronization and Metabolism”, *Biotechnology and Bioengineering*, **36**: 28-38, 1990.

- CHI, C. T.; HOWELL, J. A. AND PAWLOWSK, U. – “Regions of Multiple Stable Steady States of a Biological Reactor With Wall Growth”, *Chemical Engineering Science* **29**: 207-211, 1974.
- CHI, C. T. AND HOWELL, J. A. – “Transient-Behavior of a Continuous Stirred Tank Biological Reactor Utilizing Phenol as an Inhibitory Substrate”, *Biotechnology and Bioengineering*, **18**: 63-80, 1976.
- CHUN, U. H. AND ROGERS, P.L. –“The simultaneous production of sorbitol from fructose and gluconic acid from glucose using an oxidoreductase of *Zymomonas mobilis*”. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **29**:19–24, 1988.
- COSTA, F. H. N.; BUZATO, J. B.; CELLIGOI, M. A. P. C; TANO, M. S. –“Fermentação contínua por *Zymomonas mobilis* ATCC 29191 em concentrações elevadas de sacarose.” *Revista Ciências Exatas e Naturais*, **3** (2): 201-207, 2001.
- DASARI, G.; WORTH, M. A.; CONNOR, M. A. AND PAMMENT, N. B. –“Reasons for the Apparent Difference in the Effect of Produced and Added Ethanol on Culture Viability during Rapid Fermentations by *Saccharomyces cerevisiae*”, *Biotechnol. Bioeng.*, **35**: 109-122, 1990.
- DANNER, H. AND BRAUN, R. –“Biotechnology for the Production of Commodity Chemicals from Biomass”. *Chem. Soc. Rev.*, **28**: 395–405, 1999.
- DAUGULIS, A.J.; AXFORD, D.B.; AND MECLELLAN, P.J.. –“The Economics of Ethanol Production by Extractive Fermentation”, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**: 488-497, 1991.
- DAUGULIS, A.J.; MCELELLAN, P.J.; AND LI, J. H. –“Experimental Investigation and Modeling of Oscillatory Behavior in Continuous Culture of *Zymomonas mobilis*”, *Biotechnoloy and Bioengineering*, **56**: 99-105, 1997.
- DIEZ, J. C. AND YOKOYA, F. –“Effect of temperature and pH on ethanol and levan production during sucrose fermentation by *Zymomonas mobilis*”. *Arq. Biol. Technol.* v. 39, p. 129-137, 1996.
- DOEDEL, E.; CHAMPNEYS, A. R.; FAIRGRIEVE, T. F.; KUZNETSOV, Y. A.; SANDSTEDTE, B. AND WANG, X. – “AUTO97: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations”, User’s Guide, Montreal, Concordia University, 1997.
- DOELLE, M. B.; MILLICHIP, R. J. AND DOELLE, H. W. –“Production of Ethanol from Corn using Inoculum Cascading of *Zymomonas mobilis*”. *Process Biochem*, **24**: 137-140, 1989.
- DUVNJAK, Z.; TURCOTTE, G.; AND DUAN, Z.D. –“Production of sorbitol and ethanol from Jerusalem artichokes by *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 36859”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **35**:711–715, 1991.

- EDWARDS, V. H. – “The Influence of High Substrate Concentrations on Microbiol Kinetics”, *Biotechnology and Bioengineering*, **12**: 679-712, 1970.
- ERMENTROUT, B. – “Simulating, Analyzing and Animating Dynamical Systems, a Guide to XPPAUT for Researchers and Students”. SIAM Publications, Philadelphia, PA. 2002.
- FARR, W. W. AND ARIS, R. – “Yet Who Would Have Thought the Old Man to Have Had so Much Blood in Him?” – Reflections on the Multiplicity of Steady States of the Stirred tank Reactor”, *Chemical Engineering Science*, **41**:1385-1402, 1986.
- FREITAS FILHO, I. P.; BISCAIA JR., E. C. AND PINTO, J. C. – “Steady-State Multiplicity in Continuous Bulk Polymerization Reaction – A General Approach”, *Chem. Engng. Sci.*, **49**: 3745-3755, 1994.
- FERRARA, N. F. AND PRADO, C. P. C. – CAOS: Uma Introdução, Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1995.
- FOGLER, H. S. – Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Terceira edição, Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A. Rio de Janeiro, 2002.
- GHOMMIDH, C.; VAIJA, J.; BOLARINWA, S. AND NAVARRO, J. M. – “Oscillatory Behaviour of *Zymomonas5* in Continuous Cultures: A simple Stochastic Model”, *Biotechnol. Lett.*, **11**: 659-664, 1989.
- GHOSE, T. K. AND TYAGI, R. D. – “Rapid Ethanol Fermentation of Cellulose Hydrolysate, II. Product and Substrate Inhibition and Optimization of Fermenter Design”, *Biotechnology and Bioengineering*, **21**: 1401-1420, 1979.
- GOLAY, S.; DOEPPER, R. AND RENKEN, A. –“Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over gamma-alumina, a reaction with a stop-effect”, *Chemical Engineering Science*, **54** (20): 4469-4474, 1999.
- GOLLHOFER, D. NIDETZKY, B. FUERLINGER, M. AND KULBE, K.–“E. cient protection of glucosefructose oxidoreductase from *Zymomonas mobilis* against irreversible inactivation during its catalytic action”. *Enzyme and Microbial Technology*, **17**: 235–241, 1995.
- GUCKENHEIMER, J. AND HOLMES, P. –“Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields”. Springer-Verlag: New York, Heidelberg e Berlin, 1983.
- IMANAKA, T.; KAIEDA, T.; SUTO, K. AND TAGUCHI, H. – “Optimization of α -Galactosidase Production in Mold”, *Journal of Fermentatation Technology*, **50**: 633. (apud BUTTKE et. al., 1981), 1972.

- IMANAKA, T.; KAIEDA, T. AND TAGUCHI, H. – “Unsteady State Analysis of a Kinetic Model for Cell Growth and of α -Galactosidase Production in Mold”, *ibid.*, **51**: 423, 1973.
- INGRAM, L. O. AND BUTTKE, T. M. – “Effect of Alcohols on Microorganisms”, *Advances in Microbial Physiology* (Academic Press), **25**: 253-300, 1984.
- JANG, K. H.; JUNG, S. CHANG, H. S. AND CHUN, U. H. – “Improvement of the process for sorbitol production with *Zymomonas mobilis* immobilised in κ -carrageenan. *Process Biochemistry*, **31**(5): 485–492, 1996.
- JARZEBSKI, A.B. – “Modelling of Oscillatory Behaviour in Continuous Ethanol Fermentation”, *Biotechnol. Lett.*, **14**: 137-142, 1992.
- JÖBSES, I. M. L.; EGBERTS, G. T. C.; LUYBEN, K. C. A. M and ROELS, J. A. – “Fermentation Kinetics of *Zymomonas mobilis* at High Ethanol Concentration: Oscillations in Continuous Cultures”, *Biotechnol. Bioeng.* **28**: 868-877, 1986.
- JÖBSES, I. M. L.; EGBERTS, G. T. C.; VAN BAALEN, A and ROELS, J. A. – “Mathematical Modelling of growth and Substrate Conversion of *Zymomonas mobilis* at 30 and 35°C”, *Biotechnol. Lett.*, **27**:984-995, 1985.
- KHIBNIK, A. I., KUZNETSOV, YU. A., LEVITIN, V. V., AND NIKOLAEV, E. V. – “Continuation techniques and interactive software for bifurcation analysis of ODEs and iterated maps”. *Physica D* **62**, 1–4, 360–371. 1993.
- KUZNETSOV, YU. A. AND LEVITIN, V. V. – “CONTENT: A multiplatform environment for analyzing dynamical systems”. Dynamical Systems Laboratory, CWI, Amsterdam, The Netherlands. Available at <ftp.cwi.nl/pub/CONTENT>. 1995–1997.
- LEE, K. L. e ROGERS, P. L. – “The Fermentation Kinetics of Ethanol Production by *Zymomonas mobilis*”, *Chem. Eng. J.*, **27**: B31-B38, 1983.
- LEE, K.J.; SKOTNICKI, M.L.; TRIBE, D.E. AND ROGERS, P.L. – “Kinetic Studies on a highly Productive Strain of *Zymomonas mobilis*”, *Biotechnol. Lett.*, **2**: 339-344, 1980.
- LEE, K.J.; TRIBE, D.E. AND ROGERS, P.L. – “Ethanol Production by *Zymomonas mobilis* in Continuous Culture at High Glucose Concentration”, *Biotechnol. Lett.*, **1**: 421-426, 1979.
- LEE, W. C. AND HUANG, C. T. – “Modeling of Ethanol Fermentation Using *Zymomonas mobilis* ATCC 10988 Grown on the Media Containing Glucose and Fructose”. *Biochemical Engineering Journal*, **4**: 217–227, 2000.
- LI, J. – “Experimental Investigation and Mathematic Modelling of oscillatory Behaviour in the Ethanol Fermentation by *Zymomonas mobilis*”, Kingston, Ontário, Canadá, 1995 (Tese de Doutorado, Queen’s University).

- LOOS, H.; KRAMER, R.; SAHM, H. AND SPRENGER, G. A. –“Sorbitol Promotes Growth of *Zymomonas mobilis* in Environments with High Concentrations of Sugars: Evidence for a Physiological Function of Glucose-Fructose Oxidoreductase in Osmoprotection. *J. Bacteriol.*, **176**: 7688-7693, 1994.
- LOUNG, J. H. –“Kinetics of Ethanol Inhibition in Alcohol Fermentation”, *Biotechnology and Bioengineering*, **25**: 280-285, 1985.
- MARSDEN, J. E. e MCCRACKEN, M. –“The Hopf Bifurcation and Its Applications”. Springer-Verlag: New York, Heidelberg e Berlin, 1976.
- MARTINEZ, M. S.; HALTRICH, D.; NOVALIC, S.; KULBE, B. AND NIDETZKY, K. D. –“Simultaneous Enzymatic Synthesis of Gluconic Acid and Sorbitol - Continuous Process Development Using Glucose-Fructose Oxidoreductase from *Zymomonas mobilis*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **70-72**:863–868, 1998.
- MCLELLAN, P.L.; DAUGULIS, A.J.; AND LI, J. –“The Incidence of Oscilatory Behaviour in the Continuous Fermentation of *Zymomonas mobilis*”, *Biotechnology Progress*, **15**: 667-680, 1999.
- MESTROM, W. –“Continuation of limit cycles in MATLAB. Master’s thesis. Mathematical Institute, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. 2002.
- MILLICHIP, R. J. AND DOELLE, H. W. –“Lager-Scale Ethanol Production from Milo (Sorghum) using *Zymomonas mobilis*. *Process Biochem*, **24**: 141-145, 1989.
- MONOD, J. The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, New York, **3**: 371-394, 1949.
- PAWLOWSKY, U.; AND HOWELL, J. A. –“Mixed Culture Biooxidation of Phenol. 1. Determination of Kinetic Parameters”, *Biotechnology and Bioengineering*, **15**: 889-196, 1973.
- PINHEIRO, I. O. – “Fermentação de *Zymomonas mobilis* em meio Mínimo com Asparagina como Fonte de Nitrogênio”; Rio de Janeiro - RJ, 2001 (Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/Universidade Federal de Rio de Janeiro).
- REHR, B.; WILHELM, C. AND SAHM, H. –“Production of Sorbitol and Gluconic Acid by Permeabilized Cells of *Zymomonas mobilis*”. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **35**:144–148, 1991.
- RIET, A. –“A continuation toolbox in MATLAB. Master’s thesis”. Mathematical Institute, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. 2000.
- ROGERS, P. L.; LEE, K. J., SKOTNICKI, M. L. AND TRIBE, D. E. –“Ethanol Production by *Zymomonas mobilis*”, *Advances in Biochemical Engineering*, **23**: 37-84, 1982.

- ROGERS, P. L.; LEE, K. J.; SMITH, G. M. AND BARROW, K. D. –“Ethanol Tolerance of *Zymomonas mobilis*”, *Alcohol Toxicity in Yeasts and Bacteria*, Van Uden Ed. (CRC Press, Boca Raton, FL.), 239-256, 1988.
- ROY, S.; ANANTHESWARAN, R.C.; AND. BEELMAN, R.B. –“Sorbitol Increases Shelf Life of Fresh Mushrooms Stored in Conventional Packages”, *Journal of Food Science*, **60**(6):1254–1259, 1995.
- RUANGLEK, V.; MANEEWATTHANA, D.; TRIPETCHKUL, S. –“ Evaluation of Thai agro-industrial wastes for bio-ethanol production by *Zymomonas mobilis*”, *Process Biochemistry*, **41**: 1432–1437, 2006.
- SOTOMAYOR, J. –“Generic Bifurcations of Dynamical Systems”. In: PEIXOT, M. M. (ED). *Dynamical Systems*, Springer-Verlag, New-York: New-York, Heidelberg e Berlin, P. 549-560, 1973
- UPPAL, A.; RAY, W. H. AND POORE, A. B. – “On the Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactor”, *Chemical Engineering Science*, **29**: 967, 1974.
- UPPAL, A.; RAY, W. H. AND POORE, A. B. – “The Classification of the Dynamic Behavior of Continuous stirred tank reactors – Influence of Reactor Residence Time”, *Chemical Engineering Science*, **31**: 205-214, 1976.
- VAN HEERDEN, C. – “Autothermic Process”, *Ind. Engng. Chem.*, **44**: 1242, 1953.
- VASCONCELOS, G. –“Instalação e configuração do AUTO97”. **Viva o Linux**, 29 maio 2005. Disponível em <<http://www.vivaolinux.com.br/artigos?codigo=2569#>>, Acesso em: 15 julho 2005.
- VEERAMALLU, U. AND AGRAWAL, P. –“A Structured Kinetic Model for *Zymomonas mobilis* ATCC10988”, *Biotechnol. Bioeng.*, **36**: 649-704, 1990.
- VIGNOLI, J.A; CELLIGOI, M.A.P.C.; AND SILVA, R.S.F. –“ Development of a Statistical Model for Sorbitol Production by Free and Immobilized *Zymomonas mobilis* in Loofa Sponge *Luffa Cylindrica*”, *Process Biochemistry*, **41**: 240–243, 2006.
- XIU, Z.; ZENG, A.; AND DECKWER, W. –“Multiplicity and Stability Analysis of Microorganisms in Continuous Culture: Effects of Metabolic Overflow and Growth Inhibition”, *Biotechnology and Bioengineering*, **3**, **57**: 251-261, 1998.

Apêndices

APÊNDICES

Apêndice 1

Existe vários softwares interativos para análise de dinâmica de sistemas definidos por ODEs. Os mais comumente usados são:

AUTO86/97 – Desenvolvido por Doedel et al. (1997), este software foi configurado para ser executado no sistema operacional UNIX, mas existe uma adaptação para o uso em Linux (Apêndice 2) e possui uma interface gráfica rudimentar (GUI)?????????. Emprega o método continuação homotópica para construção de ramos de soluções periódicas e estacionárias. É obtido gratuitamente pelo site (<ftp://ftp.cs.concordia.ca/pub/doedel/auto/auto.tar.Z>).

DSTOOL – Desenvolvido por Back et al. (1992), este software funciona nos sistemas operacionais Linux e UNIX e usa a interface tcl/tk-GUI e GEOMVIEW para visualizar os dados. Em uma equação de invariantes unidimensional, calcula vários tipos de pontos fixos. Este software pode ser obtido pelo site: <ftp://cam.cornell.edu/pub/dstool/>.

LOCBIF – Desenvolvido por Khibnik et al. (1993), este software funciona como uma aplicação do DOS, nos PCs anteriores a MSWindows, tem um GUI simples. Determina soluções de equilíbrio e periódicas e pode ser obtido através do site: <http://www.math.pitt.edu/~bard/classes/wppdoc/locbif.html>

CONTENT – Desenvolvido por Kuznetsov e Levitin (1997), este software roda nos sistemas operacionais UNIX sob X-Windows e nos PC com sistema operacional anterior a Windows-95/NT. Tem um GUI e um help on-line. Permite determinar soluções de equilíbrio e periódicas e suas bifurcações. Usa sempre uma biblioteca especial de álgebra linear para cada solução. Pode ser obtido pelo site: <ftp://ftp.cwi.nl/pub/CONTENT>.

XPPAUT – Desenvolvido por Ermentrout (2002), este programa funciona nos sistemas operacionais Windows e UNIX. Tem um GUI com animação, permite simulação de ODEs, equações diferenciais descontínuas, BVPs e PDEs. Calcula os ramos de soluções estacionárias e periódicas e os pontos de bifurcação. Pode ser obtido pelo site: http://www.math.pitt.edu/~bard/bardware/xppaut_latest.tar.gz.

MMATCONT – É um pacote que foi desenvolvido por RIET (2000) e MESTROM (2002). Em muitos aspectos é similar ao CONTENT que pode ser considerado como um protótipo do MATCONT. De qualquer forma, MATCONT foi completamente *redesignado* e *reimplantado* para ser explorado em MATLAB. Pode ser usado para calcular ramos de soluções de equilíbrio e periódicas com respeito a um parâmetro do controle; - detecção da dobra, do ponto bifurcação de Hopf e de pontos ramificando em curvas dos equilíbrios; análise normal do formulário de bifurcações da dobra e do equilíbrio de Hopf. Pode ser obtido pelo site: <http://allserv.rug.ac.be/~ajdhooge/research.html>.

Apêndice 2

O texto seguinte está baseado no artigo publicado por VASCONCELOS, (2005), que se destina à instalação e configuração do AUTO97.

1. Download e Instalação DO AUTO97

O AUTO está em sua versão final denominada AUTO2000, mas neste trabalho preferiu-se trabalhar com a versão AUTO97, que pode ser encontrada para download livremente via Internet pelo site da Concordia University em (<ftp://ftp.cs.concordia.ca/pub/doedel/auto/auto.tar.Z>). Uma vez descarregado todo o arquivo `auto.tar.gz`, considerando que o mesmo foi salvo no HOME do usuário, pode-se descompactá-lo com o comando:

```
$ tar -zpxvf auto.tar.gz
```

Observe que o “\$” não faz parte do comando. Isso criará o diretório `auto` e dentro dele o subdiretório `97`, onde está o AUTO propriamente dito. O caminho para o AUTO então deverá ser algo como `/home/usuário/auto/97`.

2. Preparação do sistema e compilação

Sendo o AUTO um software acadêmico, não é de surpreender que seja escrito em FORTRAN. Dessa forma os primeiros itens mandatórios serão, naturalmente:

- ♣ `gcc` – GNU Cross Compiler: compilador livre com suporte a uma série de linguagens de programação;
- ♣ `gcc-g77` – Suporte a FORTRAN 77 para o GCC;
- ♣ `glibc-devel` – Bibliotecas e cabeçalhos para o desenvolvimento de programas.

Um aviso importante é que estes pacotes podem ser encontrados em vários outros nomes, dependendo da distribuição *Linux* onde o AUTO esteja sendo instalado. Alguns exemplos são:

- ♣ glibc-dev para o glibc-devel;
- ♣ f77, gcc-f77 para o gcc-g77.

A instalação destes pacotes pode ser feita rapidamente se os CD's de instalação do sistema operacional estiverem disponíveis ou através de repositórios de pacotes disponíveis na Internet, através da ferramenta apt, se a distribuição for "apt-enabled" (perceba que é necessário acesso administrativo – root – para realizar as próximas operações):

```
# apt-get install gcc glibc-devel gcc-g77
```

Sendo o AUTO um software antigo, ele não é muito flexível em suas exigências. Logo, em alguns casos onde o compilador de FORTRAN é chamado através do comando "g77", é necessária uma pequena adição, já que é esperado encontrar um f77. Assim, é necessário criar um link simbólico de f77 para g77, de forma que, quando o AUTO solicitar o compilador, o link redirecione-o para o destino correto. O procedimento (ainda como root) é o seguinte:

```
# ln -s /usr/bin/g77 /usr/bin/f77
```

O resultado final deve ficar como abaixo:

```
# ls -l /usr/bin/f77
lrwxrwxrwx 1 root root 12 Mai  4 12:05 /usr/bin/f77 -> /usr/bin/g77
```

Ainda é necessário um último passo para que o AUTO possa finalmente ser utilizado. Ele requer que algumas variáveis de ambiente estejam *setadas* (ajustadas), assim como uma modificação no PATH se faz necessária. Ambas as alterações serão feitas no arquivo “.bash_profile” (note o ponto no início do nome do arquivo), presente no diretório "home" do usuário em questão (/home/usuário). Para fazer as modificações, qualquer editor de texto servirá, incluindo o VI/VIm, Emacs ou algo mais amigável como o gedit ou kedit. As linhas a serem modificadas podem diferir dos exemplos, mas serão basicamente como se seguem abaixo.

1. Adicione a linha "AUTO_DIR=\$HOME/auto/97" antes da definição do PATH;
2. Modifique a linha "PATH=\$PATH:\$HOME/bin" para
"PATH=\$PATH:\$HOME/bin:\$AUTO_DIR/bin:\$AUTO_DIR/cmds:./.";
3. Modifique a linha "export PATH" para "export PATH AUTO_DIR".

Um exemplo de modificação a um arquivo “.bash_profile” genérico está abaixo:

ANTES:

```
# .bash_profile
# Get the aliases and functions
if [ -f ~/.bashrc ]; then
    . ~/.bashrc
fi
# User specific environment and startup programs
PATH=$PATH:$HOME/bin
export PATH
unset USERNAME
```

DEPOIS:


```

# .bash_profile
# Get the aliases and functions
if [ -f ~/.bashrc ]; then
    . ~/.bashrc
fi
# User specific environment and startup programs
AUTO_DIR=$HOME/auto/97
PATH=$PATH:$HOME/bin:$AUTO_DIR/bin:$AUTO_DIR/cmds:./
export PATH AUTO_DIR
unset USERNAME

```

Finalmente, efetue *logoff* e *logon* outra vez para que as novas configurações possam ser carregadas. A próxima etapa é compilar o AUTO97 e, finalmente, testar através da geração de diagrama de bifurcação.

3 Compilando e rodando

Usando um editor de sua preferência, provavelmente o mesmo usado para editar o “.*bash_profile*”, entre no diretório do auto, cujo caminho é */home/usuário/auto/97/tek2ps* e abra o arquivo *tek2ps.c*. Este arquivo contém uma linha que é mister modificar para que a compilação tenha sucesso. Usuários com algum conhecimento em *Linux* e programação a reconhecerão à primeira vista:

```
static char def_pro[]="/home/doedel/auto/97/tek2ps/pstek.pro";
```

Que aponta para um arquivo no diretório home do Prof. Doedel, criador do AUTO. Para que ele funcione em seu computador, modifique a linha para que fique como esta abaixo:

```
static char def_pro[]="pstek.pro";
```

Dentro do diretório do auto (/home/usuário/auto/97) execute o comando:

```
$ make cmd
```

Através de um console (esta é a forma mais simples de usar o AUTO), entre no diretório /home/usuário/auto/97/demos/ab:

```
$ cd /home/auto/97/demos/ab
```

Em seguida, digite o comando @r:

```
$ @r ab
```

Isso fará com que apareça na tela:

```
f77 -c -O ab.f -o ab.o
```

```
f77 -O ab.o -o ab.exe /home/usuario/auto/97//lib/*.o
```

```
Starting ab ...
```

BR	PT	TY	LAB	PAR(1)	L2-NORM	U(1)	U(2)
1	1	EP	1	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
1	33	LP	2	1.05739E-01	1.48439E+00	3.11023E-01	1.45144E+00
1	70	LP	3	8.89318E-02	3.28824E+00	6.88982E-01	3.21525E+00
1	90	HB	4	1.30900E-01	4.27187E+00	8.95080E-01	4.17704E+00
1	92	EP	5	1.51242E-01	4.36975E+00	9.15589E-01	4.27275E+00
Total Time			0.260E-01				
ab ... done							

Para o teste final, pode-se construir o gráfico deste exemplo digitando "@p". Em seguida digite os seguintes comandos:

ax <ENTER> 1,2 <ENTER> dp <ENTER> bd0 <ENTER>
n <ENTER> n <ENTER> n <ENTER> n <ENTER>

Se aparecer algo como a Figura AI-1, abaixo, é um indicativo de que o AUTO97 está funcionando e pronto para aceitar novos arquivos de entrada em FORTRAN.

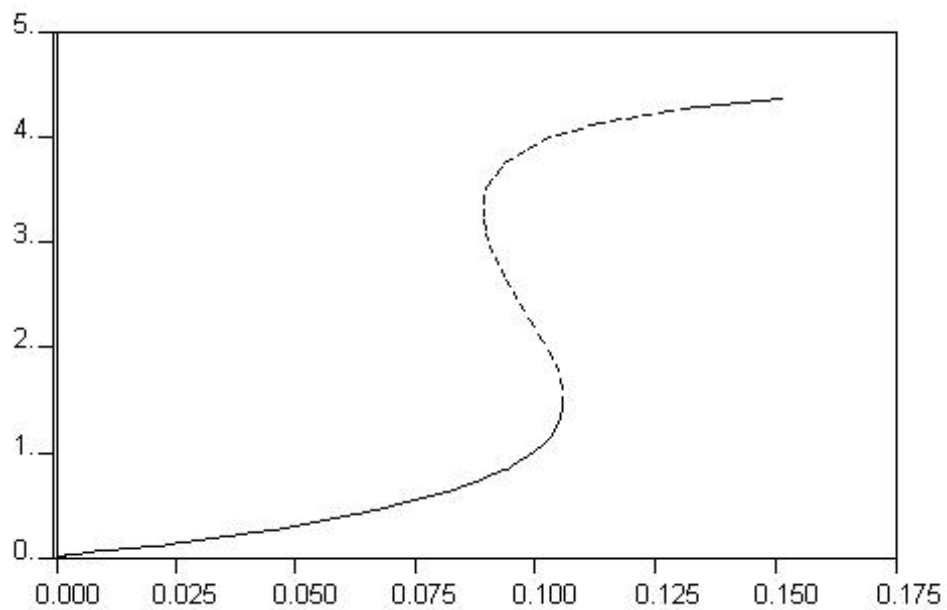


Figura AI-1: Diagrama de bifurcação do arquivo auto/97/Demos/ab

Apêndice 3

```

C AUTO97 - SUBROTINA PARA CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE
C BIFURCAÇÃO UTILUZANDO O MODELO DE LI (1995)

C-----
C-----
C Antonio Matias - Estudo do Modelo de LI (1995)
C-----
C-----
C
C SUBROUTINE FUNC(NDIM,U,ICP,PAR,IJAC,F,DFDU,DFDP)
C -----
C
C Evaluates the algebraic equations or ODE right hand side
C
C Input arguments :
C NDIM : Dimension of the ODE system
C U : State variables
C ICP : Array indicating the free parameter(s)
C PAR : Equation parameters
C
C Values to be returned :
C F : ODE right hand side values
C
C Normally unused Jacobian arguments : IJAC, DFDU, DFDP (see manual)
C
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C DIMENSION U(NDIM), PAR(*), F(NDIM), ICP(*)
C DOUBLE PRECISION Mu, Mumax, Mul

common mumax, pob, pma, pmb, pme, si, zki, zks, zkmp, yps
common sf, qpmax, a, alfa, b, beta, zlambda, zdelta

Mumax=0.41
Pob=59.
Pma=217.
Pmb=108.
Pme=120.
Si=80.
zKi=200.
zKs=0.5
zKmp=0.2
Yps=0.56
Sf=200.
beta=0.0366
a=0.45
b=1.2
alfa=15
zlambda=20.5
zdelta=1.1
Qpmax=5.2

d=par(1)

Es1=dexp(U(2)-Si)

```

```

Es2=dexp(-U(2)+Si)

GS=((U(2)-Si)/2)*(1+(Es1-Es2)/( Es1+Es2))
Ep1=dexp(U(3)-Pob)
Ep2=dexp(-U(3)+Pob)
Ep3=dexp(U(3)-Pmb)
Ep4=dexp(-U(3)+Pmb)
Fp1=(1/2)*(1+(Ep1-Ep2)/( Ep1+Ep2))
Fp2=(1/2)*(1+(Ep3-Ep4)/( Ep3+Ep4))

FP=((U(3)-Pob)/(Pmb-Pob))*Fp1*(1-Fp2)+Fp2

cond1=(zKi-Si)/GS-zKi+Si

f1=dexp(zlambda*U(4)-zdelta)
f2=dexp(-zlambda*U(4)+zdelta)
Fmu=(1./2.)*(1.-((f1-f2)/(f1+f2)))

fm1=(1.-(U(3)/Pma)**a)
fm2=FP
fm3=(zKs+U(2)+U(2)*(cond1)/(zKi-Si))

Mul=Mumax*U(2)*(fm1*fm2/fm3)
Mu=Fmu*Mul
Qp=Qpmax*U(2)/(zKmp+U(2))*(1.-(U(3)/Pme)**alfa)

F(1)=(Mu-d)*U(1)
F(2)=d*(Sf-U(2))-Qp*U(1)/Yps
F(3)=Qp*U(1)-d*U(3)
F(4)=beta*(U(5)-U(4))
F(5)=beta*(Qp*U(1)-d*U(3)-U(5))

RETURN
END
C-----
C-----
C
C SUBROUTINE STPNT(NDIM,U,PAR)
C -----
C
C Input arguments :
C   NDIM   :   Dimension of the ODE system
C
C Values to be returned :
C   U      :   A starting solution vector
C   PAR    :   The corresponding equation-parameter values
C
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C DIMENSION U(NDIM), PAR(*)
C DOUBLE PRECISION Mu, Mumax, Mul
C
C common mumax, pob, pma, pmb, pme, si, zki, zks, zkmp, yps
C common sf, qpmax, a, alfa, b, beta, zlambda, zdelta
C Initialize the equation parameters
C
C   PAR(1)=.5

```

C Initialize the solution

```
U(1)=.0
U(2)=2.0d2
U(3)=.0
U(4)=.0000
U(5)=.0000
```

```
RETURN
END
```

C-----
C-----

C The following subroutines are not used here,
C but they must be supplied as dummy routines

C

```
SUBROUTINE BCND
RETURN
END
```

C

```
SUBROUTINE ICND
RETURN
END
```

C

```
SUBROUTINE FOPT
RETURN
END
```

C

```
SUBROUTINE PVLS
RETURN
END
```

C-----
C-----

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)