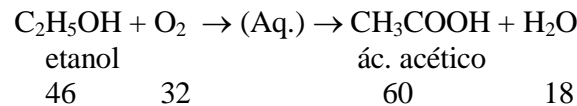


Conversão completa do etanol. Todo o etanol que entra reage.
 Todo o etanol se converte em ácido acético; não há outras reações.
 A quantidade fornecida de oxigênio é a adequada à reação.

Resolução

Coleta das massas atômicas: C = 12 Kg/Kmol. H = 1 Kg/Kmol. O = 16 Kg/Kmol. N = 14 Kg/kmol.

Cálculo das massas moleculares (em kg/kmol)



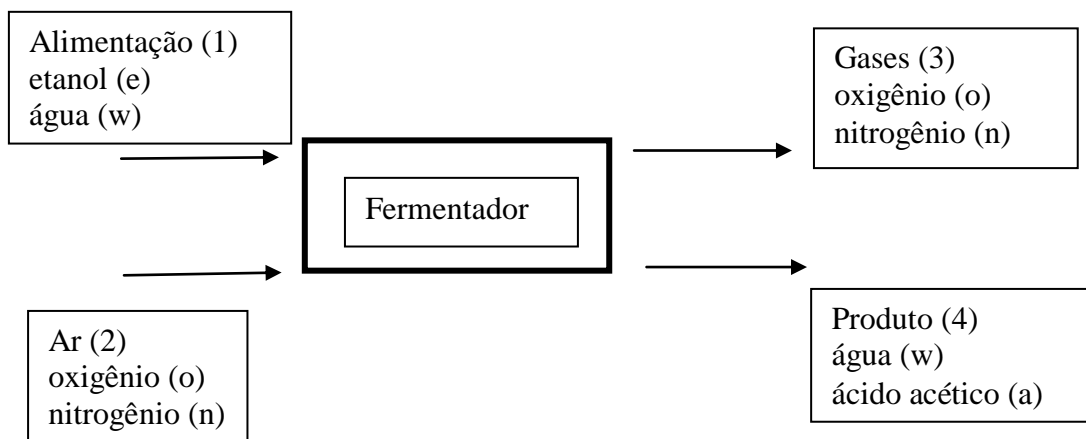
É nas proporções acima que tais substâncias reagirão.

Informação: O ar seco contém tradicionalmente para engenharia, 21 mol% de oxigênio e 79 mol% de nitrogênio.

O processo é contínuo (não há acúmulo) porém há reação química.

Assim o balanço material global fica: Entradas = Saídas

Os balanços materiais parciais ficam: Entrada + Geração = Saída + Consumo



Coleta de dados do enunciado:

$m_{4a} = 2 \text{ kg/h}$ que será a nossa base de cálculo.

$x_{4a} = 0,12 \text{ kg/kg}$

$m^2 = 200 \text{ mol/h}$

perguntas:

(item a) m_{1e} ? (item b) m_{1w} ? (item c) x_{3o} ? x_{3n} ?

.....

Convertendo para um mesmo sistema de unidades:

Ar: 21 mol% de O_2 e 79 mol% N_2

O_2 : $(0,21 \text{ mol de } \text{O}_2 / \text{mol total}) \times (200 \text{ mol/h}) \times (32 \text{ g de } \text{O}_2 / \text{mol de } \text{O}_2) \times (1 \text{ kg}/1000\text{g}) = m_{2o} = 1,344 \text{ Kg}$

$$N_2: (0,79 \text{ mol de } N_2 / \text{mol total}) \times (200 \text{ mol/h}) \times (28 \text{ g de } N_2 / \text{mol de } N_2) \times (1 \text{ kg}/1000\text{g}) = m_{2n} = 4,424 \text{ Kg}$$

E a corrente (2) é composta apenas de oxigênio e nitrogênio:

$$m_2 = m_{2o} + m_{2n} = 5,768 \text{ kg} \quad (\text{definimos completamente a corrente 2})$$

Vamos definir completamente a corrente 4, constituída somente de água e ácido acético.

$$\text{dados: } m_{4a} = 2 \text{ kg/h} \quad x_{4a} = 0,12 \text{ kg/kg}$$

A somatória das frações em peso é 1,0.

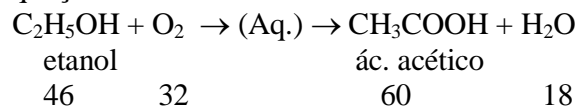
$$\text{Desta forma a fração em peso de água é: } x_{4w} = 1,0 - 0,12 = 0,88$$

$$m_{4a} = 2 \text{ kg} = \text{massa total (} m_4) \times \text{a concentração (} x_{4a}) = m_4 \cdot x_{4a} = m_{4a} = 2 \text{ kg}$$

$$\text{Desta forma: } m_4 = m_{4a}/x_{4a} = 16,67 \text{ kg}$$

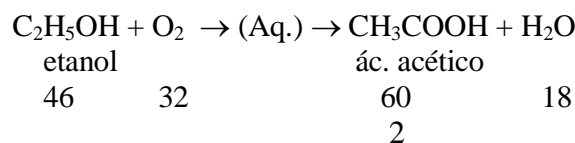
$$\text{e para o etanol: } m_4 \cdot x_{4w} = 16,67 \times 0,88 = m_{4w} = 14,67 \text{ kg (e a corrente 4 está completamente definida)}$$

Observando mais uma vez a equação:



O ácido acético é totalmente gerado na reação (e não é consumido). Sai pela corrente 4. $m_{4a} = 2 \text{ kg/h}$

Deste modo:



Por regra de três (observando as proporções):

$$\text{consumo de etanol} = 2 \times 46/60 = 1,533 \text{ kg}$$

$$\text{consumo de oxigênio} = 2 \times 32/60 = 1,067 \text{ kg}$$

$$\text{produção de água} = 2 \times 18/60 = 0,6 \text{ kg}$$

Balço material parcial para a água: entrada + produção = saída + consumo

$$m_{1w} + 0,6 = m_{4w} + 0$$

$$m_{1w} + 0,6 = 14,67 + 0$$

Desta forma, m_{1w} , o que entra de água em 1 = 14,07 kg/h (item b)

O etanol que entra em 1 é totalmente consumido e não é gerado.

Balço material parcial para o etanol: entrada + produção = saída + consumo

$$m_{1e} + 0 = 0 + \text{consumo de etanol (o que reage)}$$

Mas o consumo de etanol é conhecido, desta forma, $m_{1e} = 1,533 \text{ kg}$ (item a)

Como a corrente 1 é constituída somente de etanol e água, definimos completamente esta corrente.

.....
 Resta apenas definir completamente a corrente 3 de gases, constituída de oxigênio e nitrogênio.

O nitrogênio não reage; não é gerado ou consumido. O que entra pela corrente 2, sai pela corrente 3.

Balanco material parcial para o nitrogênio:

$$m_{2n} = m_{3n} = 4,424 \text{ kg}$$

.....
 Balanco material parcial para o oxigênio: entrada + produção = saída + consumo

m_{2o}	+	0	=	m_{3o}	+	consumo
1,344	+	0	=	m_{3o}	+	1,067

Desta forma $m_{3o} = 0,277 \text{ kg/h}$

Desta forma definimos completamente a corrente 3 : $m_{3n} + m_{3o} = 4,701 \text{ kg/h}$

.....
 (Equação do balanço material total: $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$ pode ser usada para conferência.)

Concentrações em peso nos gases (3):

$$x_{3n} = m_{3n}/m_3 = 0,941 \qquad x_{3o} = m_{3o}/m_3 = 0,059$$

vazões molares em 3 :

$$m'_{3n} = m_{3n} \cdot \text{Kmol}/28 \text{ kg} = 4,424 \text{ kg/h} \times \text{kmol}/28 \text{ kg} = 0,158 \text{ kmol/h}$$

$$m'_{3o} = m_{3o} \cdot \text{kmol}/32 \text{ kg} = 0,277 \text{ kg/h} \times \text{kmol}/32 \text{ kg} = 0,00865 \text{ kmol/h}$$

$$m'_3 = m'_{3o} + m'_{3n} = 0,1667 \text{ kmol/h}$$

frações molares em 3:

$$m'_{3o}/m'_3 = 0,052 \text{ que é a fração molar do oxigênio}$$

$$m'_{3n}/m'_3 = 0,948 \text{ que é a fração molar do nitrogênio (item c)}$$

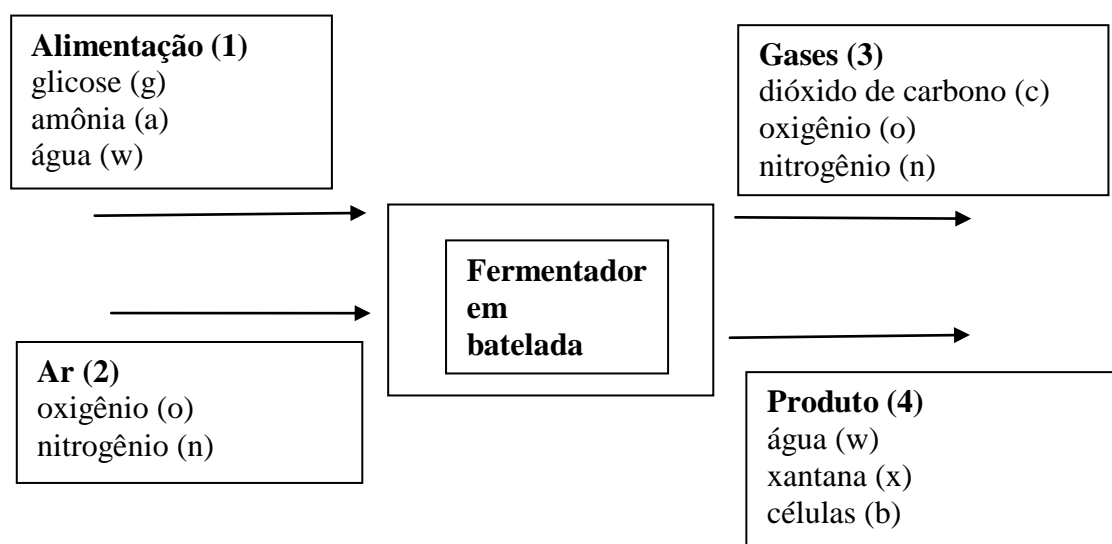
(Neste exemplo não foi considerado o crescimento celular, as células estavam imobilizadas e não se considerou também a presença de gases dissolvidos.)

Tabela:

	e	a	w	o	n	total
1	1,533	0	14,07	0	0	15,603
2	0	0	0	1,344	4,424	5,768
total Entradas	1,533	0	14,07	1,344	4,424	21,371
3	0	2	14,67	0	0	16,67
4	0	0	0	0,277	4,424	4,701
total Saídas	0	2	14,67	0,277	4,424	21,371

Exemplo 4.6 Produção de Goma Xantana

A goma de xantana é produzida utilizando *Xanthomonas campestris* em cultura em batch. Experimentos de laboratório mostraram que, para cada grama de glicose utilizada pelas bactérias, 0,23 g de oxigênio e 0,01 g de amônia são consumidos, enquanto 0,75 g de goma, 0,09 g de células, 0,27 g de CO₂ e 0,13 g de H₂O são formados. Outros componentes do sistema, tais como o fosfato podem ser desconsiderados. O meio contendo glicose e amônia dissolvido em 20.000 litros de água é bombeado para um fermentador agitado e inoculado com *X. campestris*. Ar é alimentado ao fermentador. O montante total de gás recuperado durante a cultura em batelada é 1.250 kg. Por causa da elevada viscosidade e da dificuldade em lidar com as soluções de goma-xantana, a concentração final da goma não deve exceder 3,5% em peso. (a) Quanto é necessário de glicose e amônia? (b) Qual a percentagem de ar em excesso é fornecido?



'8 coisas', 2 entradas e 2 saídas

Dados: $m_1 w = 20.000$ litros (água)

$m_3 = 1250$ kg (gases)

$x_4 x = 0,035$ que é a máxima concentração de xantana no produto, que será a utilizada para o cálculo.

Proporção experimental da reação:

$1g \text{ glicose} + 0,23g \text{ O}_2 + 0,01g \text{ amônia} \rightarrow 0,75g \text{ xantana} + 0,09g \text{ células} + 0,27g \text{ CO}_2 + 0,13g \text{ H}_2\text{O}$

Massas moleculares: 32 kg O₂ / kmol e 28 kg N₂ / kmol

Densidade da água: ρ = 1 kg / l

Hipóteses: Sem perdas - consumo completo de glicose e amônia - saída de CO₂ somente nos gases.

Perguntas: m_{1g} - m_{1a} - ar em excesso?

Melhorando a notação:

1g glicose + 0,23g O₂ + 0,01g amônia → 0,75g xantana + 0,09g células + 0,27g CO₂ + 0,13g H₂O
 consg conso consa prodx probd prodc prodw

E a proporção fica:

$$\text{consg} / 1 = \text{conso} / 0,23 = \text{consa} / 0,01 = \text{prodx} / 0,75 = \text{probd} / 0,09 = \text{prodc} / 0,27 = \text{prodw} / 0,13$$

.....

Vamos definir as concentrações do ar, corrente 2 em termos de massa

Sabemos que a concentração em base molar é aproximadamente (ar seco) 21 mol% O₂ e 79 mol% N₂

$$\text{O}_2: (0,21 \text{ mol de O}_2 / \text{mol total}) \times (32 \text{ g de O}_2 / \text{mol de O}_2) = 6,72 \text{ g / mol total}$$

$$\text{N}_2: (0,79 \text{ mol de N}_2 / \text{mol total}) \times (28 \text{ g de N}_2 / \text{mol de N}_2) = 22,12 \text{ g / mol total}$$

$$\text{e } 1 \text{ mol de O}_2 + \text{N}_2 = 6,72 \text{ g} + 22,12 \text{ g} = 28,84 \text{ g / mol total}$$

$$\text{Deste modo as frações mássicas são: } x_{2o} = 6,72 / 28,84 = 0,233 \quad ||| \quad x_{2n} = 22,12 / 28,84 = 0,767$$

.....

Melhorando nossas informações:

$$\text{Corrente 3: } m_3 = 1250 = m_{3o} + m_{3n} + m_{3c}$$

$$\text{Corrente 2: } m_{2o} = m_2 \cdot x_{2o} = 0,233 \cdot m_2 \quad ||| \quad m_{2n} = m_2 \cdot x_{2n} = 0,767 \cdot m_2$$

$$\text{Corrente 4: } m_{4x} = m_4 \cdot x_{4x} = 0,035 \cdot m_4$$

$$\text{Corrente 1: } m_{1w} = 20000 \text{ litros} \cdot \rho = 20000 \cdot 1 \text{ kg / litro} = 20000 \text{ kg}$$

$$m_1 = m_{1g} + m_{1w} + m_{1a}$$

.....

Escrevamos agora as equações de balanço material (1 total + 8 parciais):

Acúmulo = 0 Para o balanço material total, Entradas = Saídas

Para os balanços materiais parciais, Entrada + Produção = Saída + Consumo

Balço Material Total: $m_1 + m_2 = m_3 + m_4 \quad ||| \quad m_1 + m_2 = 1250 + m_4$

Balço Material para o nitrogênio: $m_{2n} = m_{3n}$ é um gás inerte. Não reage.

Balço Material para a água: $m_{1w} + \text{prod}w = m_{4w} + 0 \quad ||| \quad 20000 + \text{prod}w = m_{4w}$

Balço Material para a xantana: $0 + \text{prod}x = m_{4x} + 0$ xantana não é alimentada

Balço Material para a glicose: $m_{1g} + 0 = 0 + \text{consg}$ consideramos que toda a glicose alimentada é consumida

Balço Material para o oxigênio: $m_{2o} + 0 = m_{3o} + \text{conso}$ o oxigênio está em excesso

Balço Material para a amônia: $m_{1a} + 0 = 0 + \text{consa}$ consideramos que toda a amônia alimentada é consumida

Balço Material para as células: $0 + \text{prodb} = m_{4b} + 0$ a quantidade alimentada de células não é significativa para efeitos de cálculo

Balço Material para o dióxido de carbono: $0 + \text{prodc} = m_{3c} + 0$ a quantidade alimentada de dióxido de carbono não é significativa para efeitos de cálculo

O problema se resolve diretamente montando um sistema com equações iguais ao número de incógnitas e uso de programação para solução de sistema de equações algébricas lineares, com computador ou calculadora.

É trabalho para casa a ser entregue individualmente, a resolução completa deste problema:

	w	x	g	o	n	a	b	c	TOT
1	20000	0	978,3	0	0	9,8	0	0	20988,1
2	0	0	0	282,0	928,2	0	0	0	1210,2
3	0	0	0	57,8	928,2	0	0	263,9	1250
4	20127,2	733,2	0	0	0	0	88,0	0	20948,3

A outra pergunta é a porcentagem de ar em excesso.

$$\% \text{ AR EXCESSO} = (\text{AR ALIMENTADO} - \text{AR NECESSÁRIO}) \times 100 / (\text{AR NECESSÁRIO})$$

o ar necessário é aquele para consumir a glicose. Pela reação fornecida:

$$\text{consg} / 1 = \text{conso} / 0,23 \quad \text{e pelo balanço: } m_{1g} = \text{consg} = 978,3 \text{ kg}$$

Deste modo: $978,3 / 1 = \text{conso} / 0,23$ e o conso = 225,0 kg que é igual a quantidade de O2 mínimo teórico.

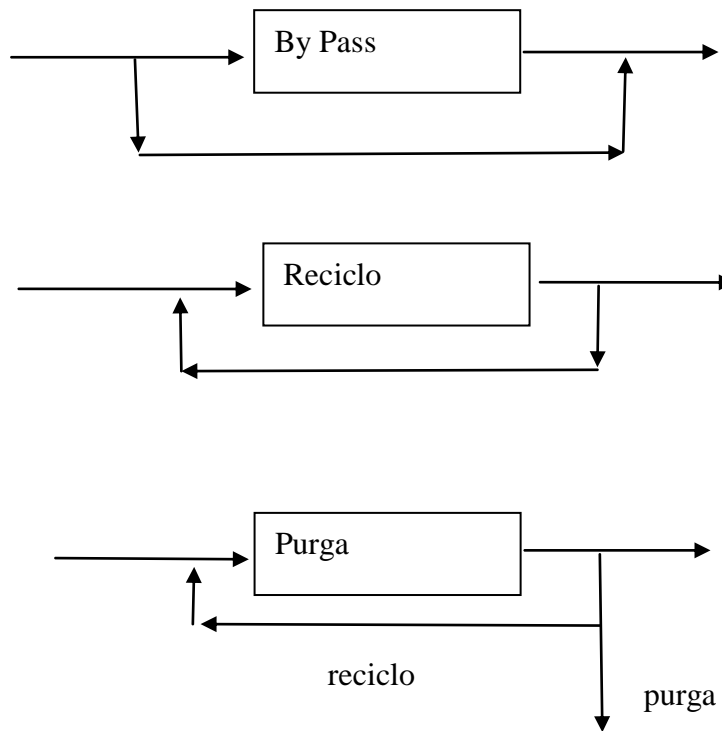
Porém o alimentado foi $m_{2o} = 282,0 \text{ kg}$

$$\text{Deste modo, } \% \text{ ar excesso} = (282,0 - 225,0) \times 100 / 225,0 = 25,3 \%$$

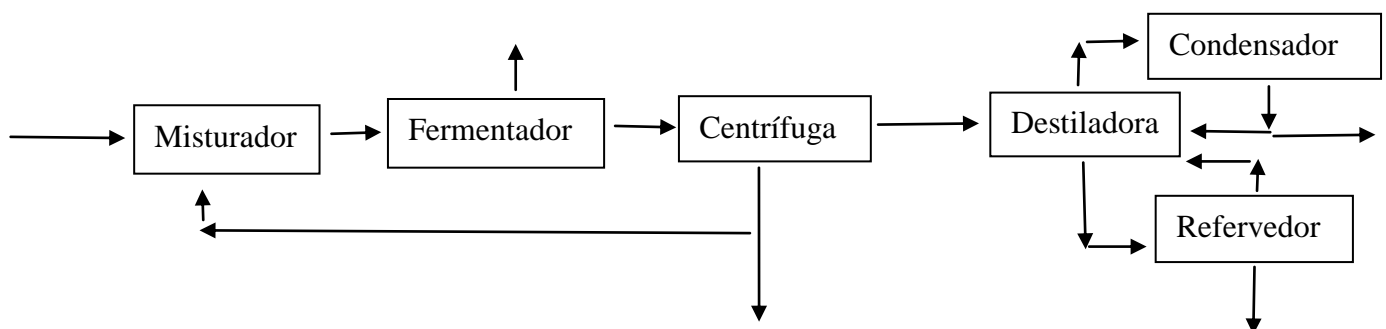
.....

Seguindo a bibliografia:

4.5 - Balanços Materiais com Reciclo, By Pass e Purga. (Comuns em (bio)processos)



Os balanços podem ser efetuados em torno de processos inteiros, partes de processos, equipamentos ...



.....

Trabalhos individuais:

* Resolver e entregar o problema resolvido 4. .

* Montar uma planilha Excel para resolução do problema resolvido 4.5. Resolver o problema com os mesmos dados do enunciado e com um outro conjunto de dados. Imprimir e entregar as planilhas. A planilha deve ter boa aparência bem como ser autoexplicativa.

* Resolver e entregar o problema resolvido 4.6.

* Resolver e entregar os problemas propostos 4.1, 4.2, 4.3, 4.4.

.....

Seguindo a bibliografia:

4.6 - Estequiometria do crescimento e formação do produto.

Objetivo: Saber formular as equações de reação para crescimento celular e síntese de produto.

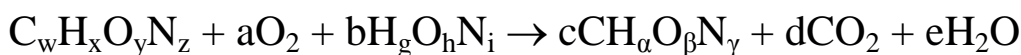
A estequiometria metabólica tem aplicação no bioprocessamento, e nos seus balanços materiais e de energia.

Permite dentre outros pontos, determinar a produção máxima teórica e o rendimento real. Conferir a consistência de dados experimentais de fermentação. Formular o meio nutriente.

4.6.1 - Estequiometria do Crescimento e Balanço Elementar

Ocorrem milhares de reações intracelulares num bioprocessamento. No entanto podemos simplificar as reações se efetuarmos os balanços em termos de elementos químicos (átomos): C , H , O , N , ...

A equação estequiométrica simplificada para crescimento celular aeróbio é:



substrato oxigênio fonte de fórmula
 fonte de nitrogênio da
 carbono biomassa
 seca: referência = 1 átomo de C de modo que o total
 produzido é dado por 'c'.

onde a, b, c, d são os coeficientes estequiométricos. (Seria possível desenvolver a equação para considerar o fósforo, o potássio, ...)

Se o substrato é a glicose: $C_6H_{12}O_6$ teremos que w = 6 ; x = 12 ; y = 6 ; z = 0

Se a fonte de nitrogênio é a amônia: NH_3 teremos que g = 3 ; h = 0 ; i = 1

A equação representa uma visão macroscópica do metabolismo. Não se importa com detalhes. Considera os elementos trocados com o ambiente. Apesar de simples é uma abordagem poderosa. Vitaminas e minerais

podem ser incluídos, porém são transformados em pequenas quantidades. Outros substratos (fontes de carbono) e produtos, podem ser facilmente introduzidos, caso apropriado.

A composição da biomassa (material celular) é reflexo da própria biomassa.

Na tabela 4.2, encontra-se a composição elementar da *Escherichia coli* (bactéria). Contem todos os elementos da tabela periódica.

	%		%		%
C	50	P	3	Ca	0,5
O	20	S	1	Mg	0,5
N	14	K	1	Cl	0,5
H	8	Na	1	Fe	0,2
Subtotal	92%	Subtotal	6%	Subtotal	1,7%

Os microorganismos de modo geral contém de 90% a 95% de C,H,O,N

(Quão abrangente você deseja que seu modelo seja?)

Bactérias contem de 11% a 14% de nitrogênio.

Fungos contem de 6,3% a 9% de nitrogênio.

A composição da célula depende das condições de cultivo e do substrato empregado.

A composição celular é muito parecida para diferentes células e diferentes condições.

Fórmula geral da biomassa quando não se dispõe da sua composição elementar particular:



Exemplo 4.6b - Qual a massa molecular aparente de uma célula genérica?

	massa/átomos		átomos / molécula			
	kg / k a.g.		K a.g./ Kmol			
	M. A.					
C	12	x	1	=	12	
H	1	x	1,8	=	1,8	
O	16	x	0,5	=	8,0	
N	14	x	0,2	=	2,8	
Total					24,6 kg/kmol	+ resíduos

Outros componentes não incluídos na fórmula (resíduos) como regra geral, perfazem de 5% a 10%.