

# ESTRATÉGIAS DE REDUÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS APLICADAS AO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL EM BIORREATOR TUBULAR DE LEITO FIXO COM SEPARADORES EXTERNOS GÁS-LÍQUIDO

S. C. OLIVEIRA<sup>1</sup>, L. ZYMBERKNOPF<sup>2</sup> e D. P. STREMEL<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP – Univ Estadual Paulista, Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia. E-mail: samueloliveira@fcfar.unesp.br

<sup>2</sup>SEE – Secretaria da Educação do Estado de São Paulo. E-mail: masterzymber@gmail.com

<sup>3</sup>Setor Palotina, UFPR – Universidade Federal do Paraná. E-mail: dile@ufpr.br

**RESUMO** – Diferentes estratégias foram propostas para reduzir a complexidade de um modelo matemático de um processo contínuo de fermentação alcoólica em biorreator tubular de leito fixo. O modelo original incorpora, dentre outros fenômenos, transporte de massa pelo fluxo global, dispersão axial, transferência de massa interfásica e difusão intra-partícula. Simulações preliminares revelaram que os valores do fator de efetividade calculados para o biocatalisador foram próximos de um, indicando que os gradientes de concentração no interior da partícula podem ser negligenciados sem comprometer a capacidade preditiva do modelo. O comportamento hidrodinâmico do biorreator tubular foi aproximado por um modelo de N-CSTRs em série. Os balanços de massa em regime transiente foram resolvidos numericamente utilizando-se o método de integração de Runge-Kutta-Gill de quarta ordem. Os resultados obtidos permitiram verificar que as previsões do modelo reduzido com N=5 coincidiram com as do modelo original e descreveram satisfatoriamente o comportamento observado das variáveis de processo.

## 1. INTRODUÇÃO

Existe um grande interesse na técnica de imobilização de células por encapsulamento em géis em razão das muitas vantagens que esta técnica pode oferecer. Com esta técnica pode-se atingir concentrações celulares mais elevadas do que aquelas atingidas em fermentadores convencionais com células livres e operar o reator a taxas de diluições maiores sem haver o risco de *washout*, aumentando assim a produtividade do processo.

Vários tipos de fermentadores contínuos para produção de etanol que operam com alta produtividade têm sido propostos na literatura, incluindo reatores de tanque agitado (CSTR) sem e com reciclo de células, reatores em série, reatores sob vácuo e fermentadores do tipo torre com leveduras floculantes. Entretanto, existe um grande inconveniente, quando se utilizam biorreatores tubulares de leito fixo para produção de etanol, que é a formação de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) durante a fermentação. Este gás pode causar entupimento do gel bloqueando o escoamento do líquido e assim,

tanto o líquido quanto o gás podem não escoar uniformemente através da coluna. De acordo com Pulitano (1990), este problema pode ser evitado usando-se separadores externos gás-líquido, os quais podem assegurar uma operação estável do biorreator.

Do ponto de vista de modelagem matemática, as cinéticas de fermentações alcoólicas têm sido geralmente descritas por meio de modelos não segregados e não estruturados nos quais, a população microbiana é considerada homogênea e não há variação da concentração dos componentes intracelulares (Astudillo e Alzate, 2011; Oliveira, 2000). Estes modelos são comumente representados por expressões dos tipos  $\mu_x = f_1(C_S)g_1(C_P)h_1(C_X)$  e  $\mu_P = f_2(C_S)g_2(C_P)h_2(C_X)$ , onde  $\mu_x$  e  $\mu_P$  são as velocidades específicas de crescimento e formação de produto,  $C_S$  é a concentração de substrato limitante,  $C_P$  é a concentração de etanol e  $C_X$  é a concentração de biomassa (Oliveira, 2000).

O efeito da concentração de substrato nas cinéticas de fermentação é geralmente descrito pela expressão de Monod, exceto para os casos de alta concentração de substrato ou limitações difusionais presentes em biomassas imobilizadas ou floculantes, quando os modelos de Andrews e Contois podem ser respectivamente utilizados. O efeito inibitório do etanol nas velocidades específicas de crescimento e formação de produto é reportado na literatura como sendo do tipo não competitivo e várias equações têm sido propostas para este efeito, incluindo expressões do tipo linear, exponencial, parabólico, hiperbólico e não linear generalizado (Luong, 1985). Para descrever o efeito inibitório devido ao excesso de biomassa tem sido freqüentemente utilizada uma equação do tipo lei de potência no termo  $(1-C_X/C_{X,m})$  (Lee, 1985). Para a descrição da cinética de consumo de substrato tem sido de modo geral utilizado o modelo de Herbert-Pirt, segundo o qual o substrato é consumido para crescimento e manutenção celular e para formação de produto (Oliveira, 2000):

Stremel (1994) desenvolveu um modelo matemático contendo 15 parâmetros para um biorreator tubular de leito fixo multiestágio com separadores externos gás-líquido, o qual foi utilizado para a produção contínua de etanol. Estes parâmetros incluem constantes cinéticas, fatores de conversão, coeficientes de difusão e dispersão. Devido à alta complexidade do modelo, apenas dois destes parâmetros foram otimizados sendo os demais determinados a partir de informações da literatura. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi propor estratégias para a redução do modelo matemático do biorreator tornando-o menos complexo para uma futura otimização de parâmetros por técnicas clássicas de regressão não linear.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Dados Experimentais

Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram obtidos por Pulitano (1994) operando um reator tubular de leito fixo mostrado esquematicamente na Figura 1. O reator consiste de quatro estágios e três separadores externos gás-líquido. No interior dos separadores há um mecanismo de controle automático do nível de líquido análogo a um sistema válvula-bóia. O reator e os separadores foram mantidos submersos em um banho termostático à temperatura de 30°C. As células de levedura

*Saccharomyces cerevisiae* foram imobilizadas em gel de pectina cítrica resultando em *pellets* de 3,0 a 3,5 mm de diâmetro. As entradas dos estágios foram bloqueadas com rolhas de borracha para evitar a saída dos *pellets* bem como a entrada de água no reator. As ligações entre os separadores e os estágios foram feitas por meio de mangueiras de silicone. Caldo de cana-de-açúcar foi alimentado continuamente na base do reator.

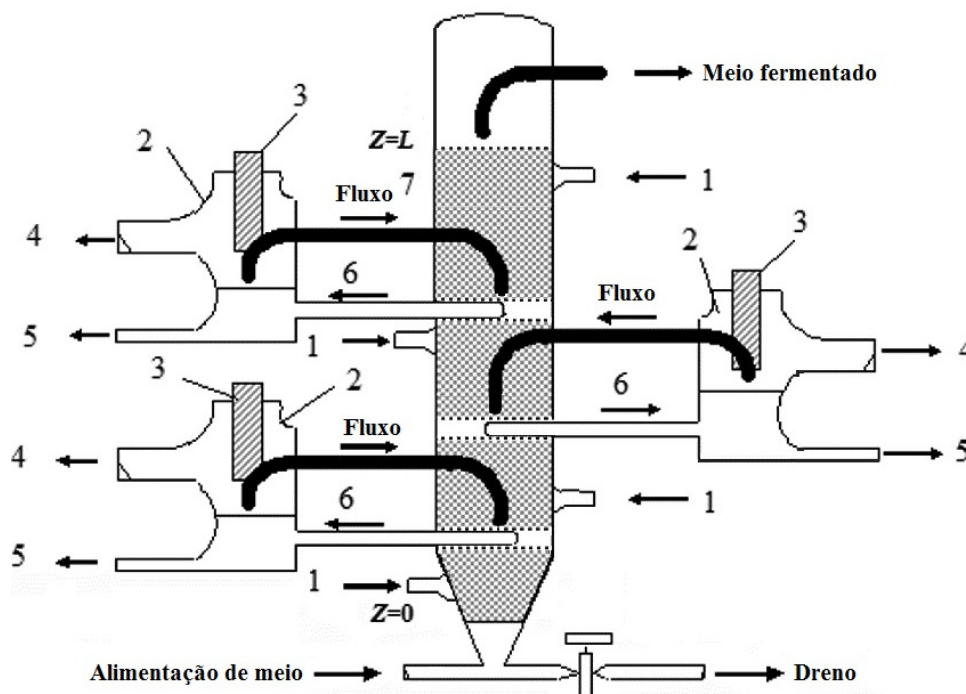


Figura 1 – Desenho esquemático do biorreator tubular de leito fixo multiestágio com separadores externos gás-líquido: 1-Entrada e saída de *pellets*; 2-Separador gás-líquido; 3-Sensor indutivo; 4-Saída de CO<sub>2</sub>; 5-Retirada de amostras; 6-Fluxo de líquido fermentado com CO<sub>2</sub>; 7-Fluxo de líquido sem CO<sub>2</sub>.

Os ensaios realizados por Pulitano (1990) permitiram a obtenção dos perfis axiais de concentração de substrato e etanol em regime transiente e estacionário para duas diferentes vazões e concentrações de substrato na alimentação.

## 2.2 Modelo Matemático Reduzido

Modelagem da fase sólida (partícula): Foi desenvolvido um modelo reduzido para a partícula devido a uma análise preliminar indicar que a resistência à transferência de massa interna à partícula é desprezível, pois o valor do fator de efetividade manteve-se muito próximo de um em todo o biorreator nas condições operacionais do processo, podendo-se, desta forma, desprezar os gradientes de concentração no modelo da partícula. Entretanto, um termo foi introduzido nas equações de balanço de massa das espécies difundentes para garantir que substrato entrasse e etanol saísse da partícula.

Com estas premissas básicas, as equações de balanço de massa no interior da partícula em regime transiente são dadas pelas seguintes equações:

$$\frac{dc_X}{dt} = \mu_X c_X - r_d ; \quad \mu_X = \left( \frac{\mu_{\max} c_S}{K_M c_X + c_S + \frac{c_S^2}{K_I}} \right) \left( 1 - \frac{c_X}{c_X^*} \right) e^{-K_P C_P} ; \quad r_d = k_d c_X \quad (1)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = k_{m_s} a(C_S - c_S) - \mu_S c_X ; \quad \mu_S = \frac{\mu_X}{Y_{X/S}} + m \quad (2)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = \mu_P c_X - k_{m_p} a(c_P - C_P) ; \quad \mu_P = Y_{P/S} \mu_S \quad (3)$$

onde os termos convectivos  $k_{m_s} a(C_S - c_S)$  e  $k_{m_p} a(c_P - C_P)$  representam o fluxo de entrada de substrato e o fluxo de saída de etanol na partícula;  $k_{m_s}$  e  $k_{m_p}$  são os coeficientes de transferência de massa para o substrato e para o etanol, respectivamente;  $\mu_X$ ,  $\mu_S$ ,  $\mu_P$ , são as velocidades específicas de crescimento, consumo de substrato e formação de produto, respectivamente;  $\mu_{\max}$  é a velocidade específica máxima de crescimento;  $r_d$  é a taxa de morte celular,  $c_X$  é a concentração de microrganismos no interior da partícula;  $C_S$  é a concentração de substrato na fase fluida;  $c_S$  é a concentração de substrato no interior da partícula;  $C_P$  é a concentração de produto (etanol) na fase fluida;  $c_P$  é a concentração de produto no interior da partícula;  $K_M$  é a constante de saturação do modelo de Monod;  $k_d$  é a velocidade específica de morte celular;  $m$  é a velocidade específica de consumo de substrato para manutenção celular;  $Y_{X/S}$  e  $Y_{P/S}$  são os coeficientes aparentes de conversão de substrato em células e produto, respectivamente.

**Modelagem da fase fluida:** Para a modelagem da fase fluida aproximou-se o biorreator tubular por uma cascata de N-CSTRs em série. As seguintes equações representam os balanços de massa de substrato e etanol em cada estágio  $i$  da cascata de reatores:

$$\frac{dC_{S_i}}{dt} = \frac{Q}{\varepsilon V_i} (C_{S_{i-1}} - C_{S_i}) - \eta(\hat{r}_S)_{sup} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) ; i=1, \dots, N \quad (4)$$

$$\frac{dC_{P_i}}{dt} = \frac{Q}{\varepsilon V_i} (C_{P_{i-1}} - C_{P_i}) + Y_{P/S} \eta(\hat{r}_S)_{sup} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (5)$$

onde  $Q$  é a vazão volumétrica de alimentação;  $N$  é o número de reatores a ser estimado;  $V_i$  é igual ao volume do reator tubular dividido por  $N$ ;  $\varepsilon$  é a porosidade;  $\eta$  é o fator de efetividade;  $(\hat{r}_S)_{sup}$  é a velocidade de consumo de substrato na superfície da partícula.

Para cada unidade da cascata de reatores em série foram obtidas 5 equações diferenciais ordinárias as quais representam os 3 balanços de massa na partícula (microrganismos, substrato e produto) e os dois balanços de massa na fase fluida (substrato e produto). No total tem-se  $5 \times N$  equações diferenciais ordinárias no tempo as quais foram integradas numericamente utilizando-se o método de Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem com passo de integração variável.

## 2.3 Parâmetros utilizados na Simulação

A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros e condições experimentais utilizadas na simulação do biorreator (Pulitano, 1990; Stremel, 1994). Nos itens onde há dois valores, o superior refere-se à operação com baixa concentração de substrato na alimentação e o inferior refere-se à operação com alta concentração.

Tabela 1 - Parâmetros e condições operacionais usados na simulação do biorreator

PARÂMETROS		CONDIÇÕES OPERACIONAIS
$\mu_{max} = 0,45 \text{ g / g.h}$ $K_M = 4,42 \text{ g / L}$ $K_I = 216,0 \text{ g / L}$ $K_P = \begin{cases} 0,03 \text{ L/g} \\ 0,036 \text{ L/g} \end{cases}$ $c_X^* = 80,0 \text{ g / L}$ $k_d = \begin{cases} 0,0054 \text{ g / g.h} \\ 0,0060 \text{ g / g.h} \end{cases}$ $m = \begin{cases} 0,30 \text{ g / g.h} \\ 0,36 \text{ g / g.h} \end{cases}$ $Y_{XS} = \begin{cases} 0,022 \text{ g / g} \\ 0,030 \text{ g / g} \end{cases}$	$Y_{PS} = \begin{cases} 0,48 \text{ g / g} \\ 0,40 \text{ g / g} \end{cases}$ $d_P = \begin{cases} 0,0356 \text{ dm} \\ 0,0366 \text{ dm} \end{cases}$ $L = 1,9 \text{ dm}$ $d_R = 0,5 \text{ dm}$ $\varepsilon = \begin{cases} 0,304 \\ 0,256 \end{cases}$ $\rho_f = 1152,4 \text{ g / dm}^3$ $\mu_f = 1980 \text{ g / (dm.h)}$	$Q = \begin{cases} 40,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 / \text{h} \\ 49,4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 / \text{h} \end{cases}$ $C_{S0} = \begin{cases} 161,4 \text{ g / L} \\ 312,5 \text{ g / L} \end{cases} \text{ (alimentação)}$ $c_{X_i} = 21,0 \text{ g / L} \text{ (partícula)}$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Combinando-se as estratégias de redução do modelo da partícula e do modelo hidrodinâmico do biorreator, desenvolveu-se um modelo alternativo muito menos complexo, mas conservativo, o qual possibilitou a simulação do bioprocessos com um menor esforço computacional.

As Figuras 4 e 5 mostram o desempenho da cascata de CSTRs em série em função do número de reatores empregados (N).

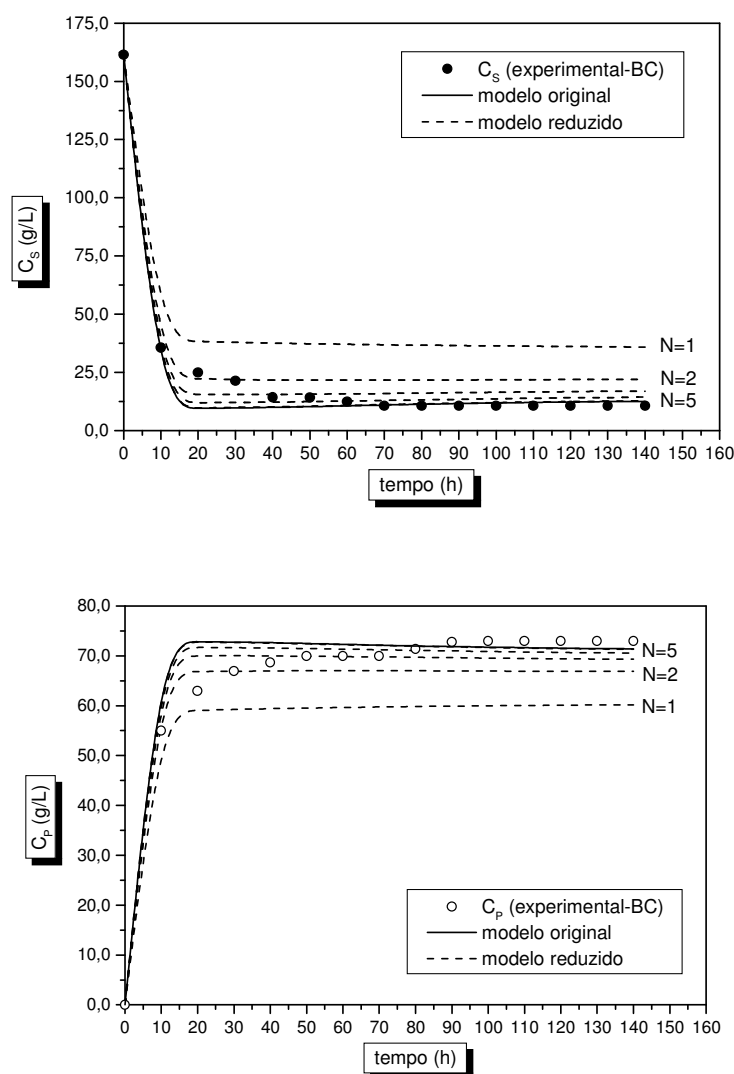


Figura 4- Perfis de concentração de substrato e etanol na saída da cascata de reatores no regime transiente para baixa concentração de substrato na alimentação

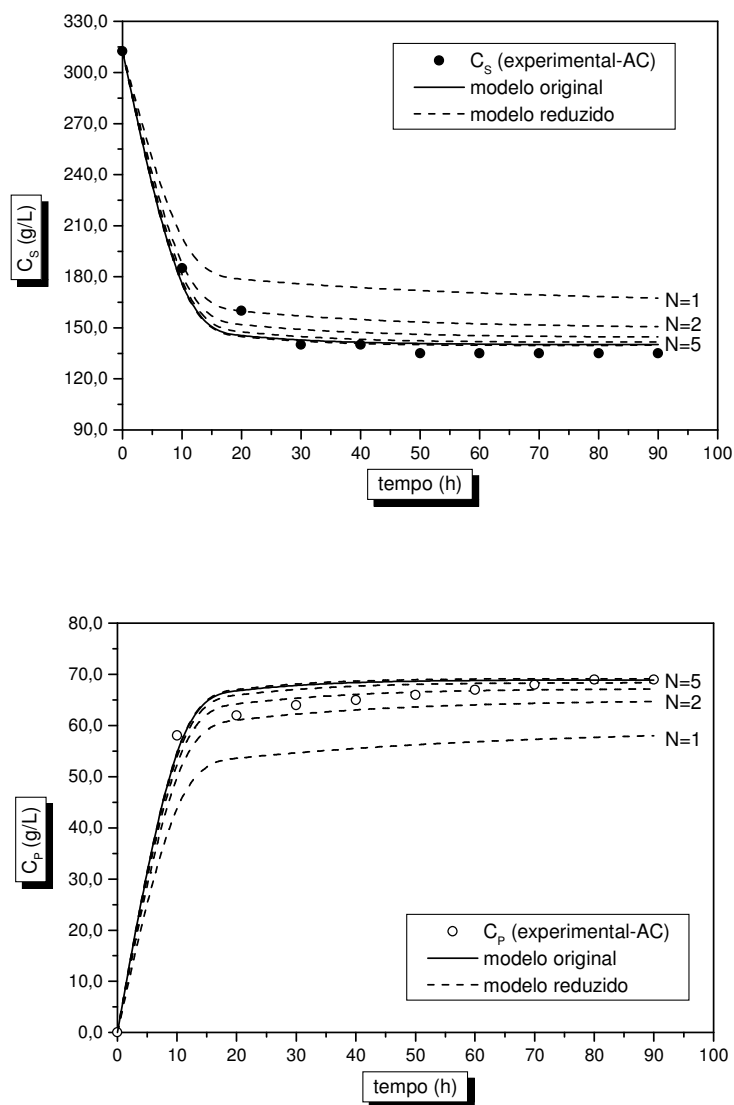


Figura 5- Perfis de concentração de substrato e etanol na saída da cascata de reatores no regime transiente para alta concentração de substrato na alimentação

Como pode ser observado, as previsões do modelo reduzido para  $N=5$  coincidem com aquelas do modelo original tanto para baixa quanto para alta concentração de substrato na alimentação. Assim, o biorreator tubular pode ser aproximado por uma cascata de 5 reatores de mistura em série sem perda da capacidade preditiva do modelo reduzido, uma vez que as previsões deste modelo concordam bem com o comportamento dinâmico da concentração de substrato e de etanol medidas experimentalmente.

## 4. CONCLUSÕES

Foram propostas estratégias de redução de modelos matemáticos aplicadas a um processo contínuo de fermentação alcoólica em biorreator tubular de leito fixo.

O modelo matemático original é bastante complexo e compreende equações diferenciais parciais tanto para a fase sólida quanto para a fase fluida, as quais surgem devido aos fenômenos de difusão-reação e dispersão axial serem considerados na modelagem do processo.

As estratégias de redução aplicadas consistiram em desprezar os gradientes de concentração no interior da partícula e aproximar o biorreator tubular de leito fixo por uma cascata de N-CSTRs em série de volume equivalente. Deste modo simplificou-se significativamente o modelo original, reduzindo-se o sistema inicial de EDPs a um sistema de EDOs.

Do ponto de vista de modelagem matemática, a redução de complexidade foi bastante significativa, pois se desenvolveu um modelo muito mais simples, mas conservativo, o qual pode ser usado para estudos de estimação de parâmetros, controle e otimização do bioprocessos com um menor esforço computacional.

## 5. REFERÊNCIAS

ASTUDILLO, I. C. P.; ALZATE, A. C. A. Importance of stability study of continuous systems for ethanol production. *J. Biotechnol.*, v. 151, p. 43-55, 2011.

LUONG, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 27(3), p. 280-285, 1985.

LEE, J. M. Computer simulation in ethanol fermentation. In: *Biotechnology Applications and Research*, CHEREMISINOFF, P. N.; ONELLETTE, R. P. (eds.), Technomic Publishing Company Inc., p. 78-87, 1985.

OLIVEIRA, S. C. Modelagem matemática de um processo contínuo de fermentação alcoólica em reator tipo torre com reciclo de leveduras flocculantes. São Paulo, 2000. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, USP.

PULITANO, V. M. S. E. Produção contínua de etanol em reator de alta produtividade utilizando levedura imobilizada em pectina cítrica. São Carlos, 1990. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, UFSCar.

STREMEL, D. S. Simulação dinâmica de um bioreator tipo torre com células imobilizadas para produção de etanol. São Carlos, 1994. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, UFSCar.