

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. OLIVEIRA¹, L. ZYMBERKNOPF² e D. P. STREMEL³

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

²SEE – Secretaria da Educação do Estado de São Paulo. E-mail: masterzyMBER@gmail.com

³Setor 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 (CO₂) 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 μ_x e μ_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.

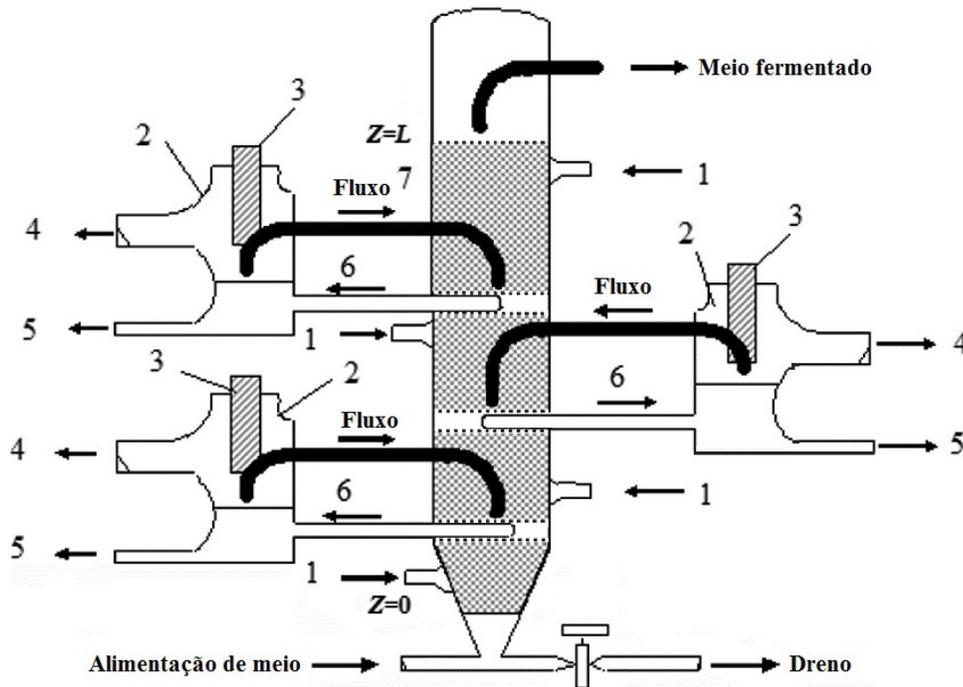


Figura 1 – Desenho esquemático do biorreator tubular de leito fixo multiestágio com separadores externos gás-líquido: 1-Entrada e saída de *pellets*; 2-Separador gás-líquido; 3-Sensor indutivo; 4-Saída de CO₂; 5-Retirada de amostras; 6-Fluxo de líquido fermentado com CO₂; 7-Fluxo de líquido sem CO₂.

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; μ_X , μ_S , μ_P , são as velocidades específicas de crescimento, consumo de substrato e formação de produto, respectivamente; μ_{\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:

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

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

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 ; ε é a porosidade; η 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 bioprocessamento 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).

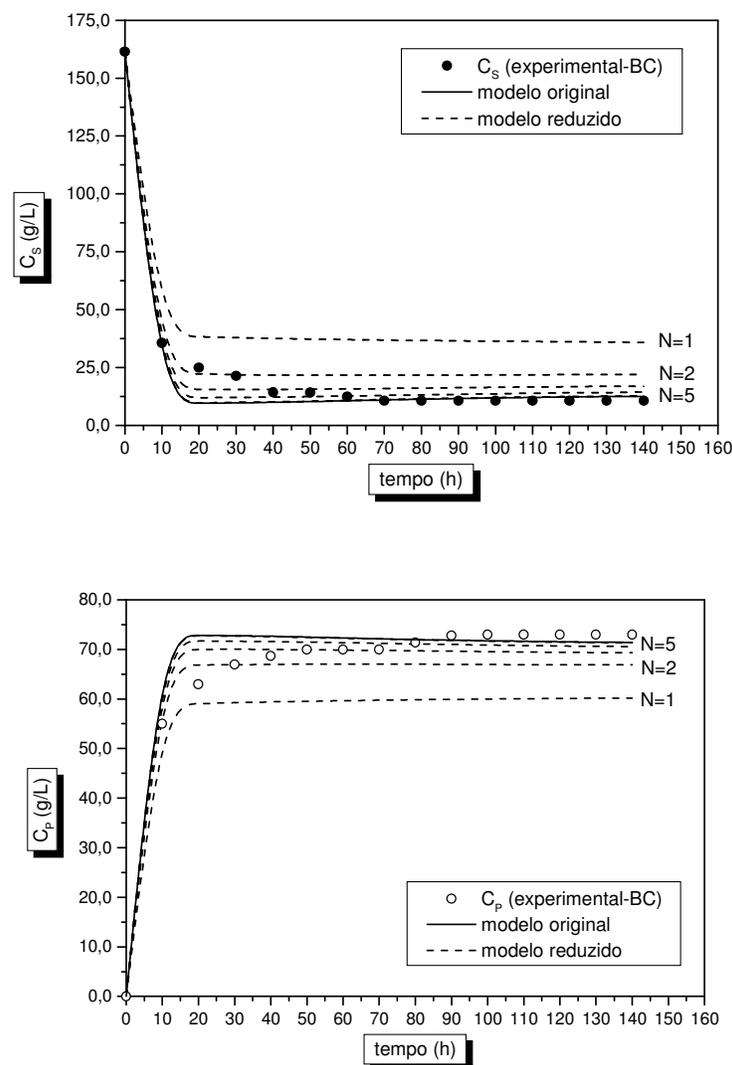


Figura 4- Perfis de concentração de substrato e etanol na saída da cascata de reatores no regime transiente para baixa concentração de substrato na alimentação

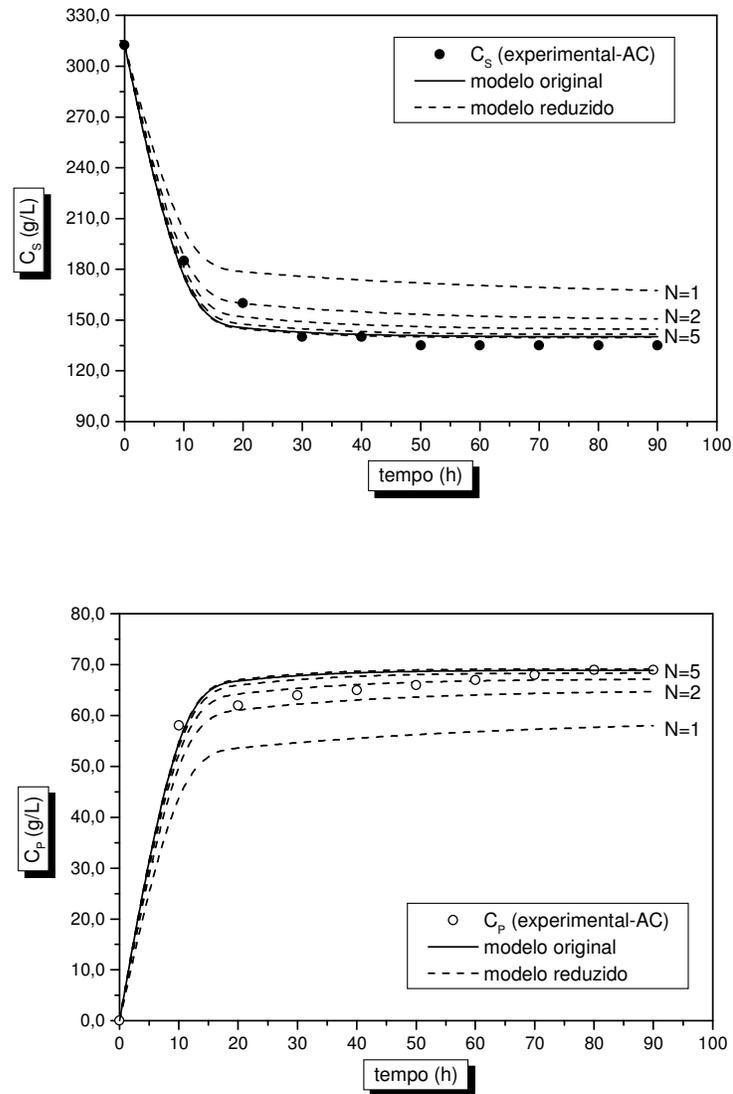


Figura 5- Perfis de concentração de substrato e etanol na saída da cascata de reatores no regime transiente para alta concentração de substrato na alimentação

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.