

# **AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA**

M. L. HARTH<sup>1</sup>, J.H. DANTAS<sup>1</sup>, E.F. SOSTER<sup>1</sup>, C. V. G. EHLERT<sup>1</sup>, F. F. de MORAES<sup>1</sup> e G. M. ZANIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: matharth@gmail.com

**RESUMO** – A modelagem cinética da conversão de óleos vegetais em ésteres catalisada por enzimas do tipo lipase envolve a resolução de sistemas de equações diferenciais, normalmente feita por métodos numéricos. Uma característica importante que deve ser levada em conta na escolha do método numérico é rigidez do problema. A utilização de métodos impróprios pode acarretar em erros tão grandes que eles chegam a dominar a solução, logo a escolha do método adequado é vital para boa avaliação do modelo proposto. Para investigar qual método foi mais adequado simulou-se para um mesmo conjunto de dados utilizando quatro métodos diferentes: o de Runge-Kutta de 4ª ordem, a regra do trapezoide para sistemas rígidos, o método de Rosenbrock e fórmulas inversas de diferenciação de 2ª ordem juntamente com a regra do trapezoide (BDF2-TR). Os resultados mostraram que os dois últimos são os mais apropriados, sendo que BDF2-TR converge mais rapidamente que o método de Rosenbrock.

## **1. INTRODUÇÃO**

O petróleo é um recurso natural encontrado em abundância no planeta. No entanto, o crescente consumo de produtos que são derivados dele tem levado alguns especialistas a acreditarem que as reservas naturais serão esgotadas dentro de alguns anos. Este esgotamento iminente do petróleo terá grande impacto no setor de combustíveis, uma vez que ele é a matéria-prima da maioria dos combustíveis. Uma alternativa para este problema é o uso de biocombustíveis. Entre os biocombustíveis conhecidos atualmente, o biodiesel tem se destacado pelo seu baixo teor de enxofre e compostos aromáticos, seu caráter renovável e por ser menos agressivo ao meio ambiente (Balat e Balat, 2010).

O biodiesel é constituído por ésteres etílicos, que podem ser obtidos por meio de uma reação de transesterificação, que são uma classe de reações reversíveis onde um éster é convertido em outro. No caso do biodiesel, moléculas de triacilglicerol, provenientes de óleos vegetais, gorduras animais e resíduos domésticos de óleo, juntamente com moléculas de etanol são convertidas em moléculas de éster etílico e glicerol. Para catalisar esta reação é comum utilizar ácidos, bases ou biocatalizadores (Balat e Balat, 2010).

Apesar das catálises ácida e básica apresentarem maiores níveis de conversão e menores tempos reacionais, a dificuldade na remoção do glicerol e do catalisador, as altas demandas energéticas e as reações paralelas que ocorrem representam grandes barreiras a serem

superadas. No entanto, tais barreiras podem ser facilmente ultrapassadas com a utilização de biocatalisadores, em especial, as enzimas. Dentre as enzimas conhecidas, destacam-se as do tipo lipase por não apresentarem reações paralelas e trabalharem em temperaturas moderadas e meios aquosos, que facilitam a remoção do glicerol (Balat e Balat, 2010; Fedosov *et al.*, 2013; Maleki *et al.*, 2013).

Estudos conduzidos em escala laboratorial mostram altas taxas de conversão de ésteres etílicos (entre 90 e 95%). Porém, o produto final ainda assim não está de acordo com a regulamentação internacional de biodiesel. Além disso, o tempo de residência no reator para obter tais níveis foi considerado alto. Foi observado também que a lipase é altamente sensível à concentração de etanol. Portanto é necessário otimizar o processo antes de aplicar em escala industrial (Fedosov *et al.*, 2013; Maleki *et al.*, 2013).

Tal otimização pode ser executada através de três estratégias: por meio de tentativa e erro até encontrar os valores ótimos, ser feito um modelo empírico ou realizar um estudo cinético desenvolvendo um modelo fenomenológico. A terceira opção mostra-se mais interessante que as demais quando aliada a ferramentas computacionais, em especial a softwares de ajustes de parâmetros. Esta opção também permite a simulação de resultados que demandariam esforço laboratorial muito grande (Ostroski *et al.*, 2009; Fedosov *et al.*, 2013).

Em geral, modelos fenomenológicos completos de reações químicas envolvem sistemas de equações diferenciais cuja solução, na maioria dos casos, só pode ser obtida através de métodos numéricos. No entanto, uma característica que deve ser levado em consideração nesses sistemas é a rigidez. Assume-se que uma equação, ou sistema de equações, são rígidos quando uma parte da solução varia rapidamente enquanto sua derivada, nesta mesma parte, varia a uma velocidade muito menor. Apesar de não haver consenso entre os pesquisadores da área, acredita-se que os autovalores da matriz jacobiana, o tamanho do próprio sistema e o intervalo de integração desempenhem papéis importantes na rigidez do problema (Burden e Faires, 2010; Hairer e Wanner, 2010).

Shieh *et al.* (1988) apontam que equações de reações químicas reversíveis catalisadas por enzimas são tipicamente rígidos. Em vista desta informação, o objetivo do presente trabalho foi determinar qual método numérico de resolução de equações diferenciais adequou-se mais eficientemente para a resolução das equações de um modelo fenomenológico da transesterificação enzimática que envolve três reações elementares reversíveis.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Procedimento experimental**

Para os ensaios para a síntese de ésteres etílicos utilizou-se óleo de canola e álcool etílico como reagentes, na proporção molar de 1:12, respectivamente. Também, foram adicionados 10% (m/m) de lipase de *Thermomyces lanuginosus*. Buscando evitar inibições enzimáticas resultantes do excesso de álcool no meio, foram realizadas 3 injeções deste reagente durante a reação, sendo que a primeira foi feita no início da reação; a segunda, 12 horas depois; e a terceira, após 24 horas do início da reação.

As reações foram conduzidas em batelada em reatores de 50 mL, durante 72 horas. Com o objetivo de evitar a evaporação do álcool etílico, foram acoplados condensadores aos reatores. Manteve-se o sistema a temperatura de 40°C e agitação constantes, com o emprego de banhos termostatizados com controle de temperatura e agitadores magnéticos. Amostras foram retiradas em tempos pré-determinados.

Utilizando cromatografia líquida de alto desempenho, as amostras retiradas foram analisadas com a finalidade de identificar e quantificar os triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ésteres etílicos.

## 2.2. Modelagem matemática

O modelo fenomenológico foi constituído por três reações em série, de caráter reversível, para a síntese dos ésteres etílicos. Considerando  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_5$  as velocidades específicas das reações diretas e  $k_2$ ,  $k_4$  e  $k_6$  são as velocidades específicas das reações reversas, é possível representar tais reações pelas equações (1) a (3).



em que Tri representa triacilglicerol; Di, diacilglicerol; M, monoacilglicerol; EtOH, etanol; EE, éster etílico e G, glicerol. Por meio destas equações, foi possível escrever as seguintes equações diferenciais.

$$\frac{d[Tri]}{dt} = -k_1[Tri][EtOH] + k_2[Di][EE] \quad (4)$$

$$\frac{d[Di]}{dt} = k_1[Tri][EtOH] - k_2[Di][EE] - k_3[Di][EtOH] + k_4[M][EE] \quad (5)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_3[Di][EtOH] - k_4[M][EE] - k_5[M][EtOH] + k_6[G][EE] \quad (6)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_5[M][EtOH] - k_6[G][EE] \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[EE]}{dt} = & k_1[Tri][EtOH] - k_2[Di][EE] + k_3[Di][EtOH] - k_4[M][EE] + \\ & + k_5[M][EtOH] - k_6[G][EE] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[EtOH]}{dt} = & -k_1[Tri][EtOH] + k_2[Di][EE] - k_3[Di][EtOH] + k_4[M][EE] + \\ & -k_5[M][EtOH] + k_6[G][EE] \end{aligned} \quad (9)$$

### 2.3. Investigação do melhor método

Para determinar qual método numérico foi o mais apropriado fez-se necessário estimar as velocidades específicas. Com esta finalidade, adaptou-se a metodologia descrita por Shu *et al.* (2011), desenvolvendo um algoritmo no programa MATLAB<sup>®</sup> 7.0 que visava o ajuste dos dados experimentais ao modelo por meio da minimização da função objetivo:

$$S = \frac{\sum_i \sum_{t=0}^t \left[ \left( y_i(t)_{exp} - y_i(t)_{calc} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{N} \quad (10)$$

em que  $y_i(t)_{exp}$  e  $y_i(t)_{calc}$  são as concentrações experimentais e calculadas pelo algoritmo do componente  $i$  no tempo  $t$ , respectivamente; e  $N$ , o número de concentrações experimentais obtidas.

Para completa solução do algoritmo foi então utilizada a sub-rotina *fmincon* da biblioteca do programa MATLAB<sup>®</sup> 7.0 para minimizar a função objetivo descrita pela equação (10). Essa equação foi primeiramente alimentada com valores das constantes  $k_1$  até  $k_6$  utilizando referências bibliográficas semelhantes. Em seguida, o sistema de equações diferenciais dado pelas equações (4) a (9) foi resolvido então por quatro técnicas numéricas diferentes: Runge-Kutta de 4ª ordem (*ode45*), Rosenbrock de 2ª ordem (*ode23s*), regra do trapezoide (*ode23t*) e TR-BDF2 (*ode23tb*), sendo que as três últimas técnicas são específicas para sistemas rígidos.

Para garantia de que as velocidades específicas estimadas tivessem sentido físico, foi imposta uma restrição: todas elas deveriam ser estritamente positivas, ou seja, maiores ou iguais a zero. Para melhor comparação entre os métodos, em todos os casos foi utilizada a mesma tolerância absoluta (0,001) e o mesmo valor de  $k_1$  a  $k_6$  como chute inicial.

## 3. RESULTADOS E ANÁLISE

Na Figura 1 é possível observar a resposta do modelo proposto para os quatro métodos numéricos estudados. As respostas dos quatro métodos de resolução dos modelos para as concentrações de Tri, M e EE se ajustaram bem aos dados experimentais.

Nenhuma dos quatro métodos estudados conseguiu fazer com que o modelo se adequasse aos dados experimentais dos intermediários de reação diacilglicerol, como podem ser verificados nas Figuras (1a) até (1d). Os resultados gerados pela regra do trapezoide mostra comportamento atípico sem nenhuma semelhança com os perfis dos outros métodos.

Inicialmente, a concentração desta espécie diminui rapidamente até atingir um ponto de mínimo local. Em seguida, a concentração aumenta até atingir um ponto de máximo. Depois, a concentração diminui novamente até atingir o equilíbrio químico.

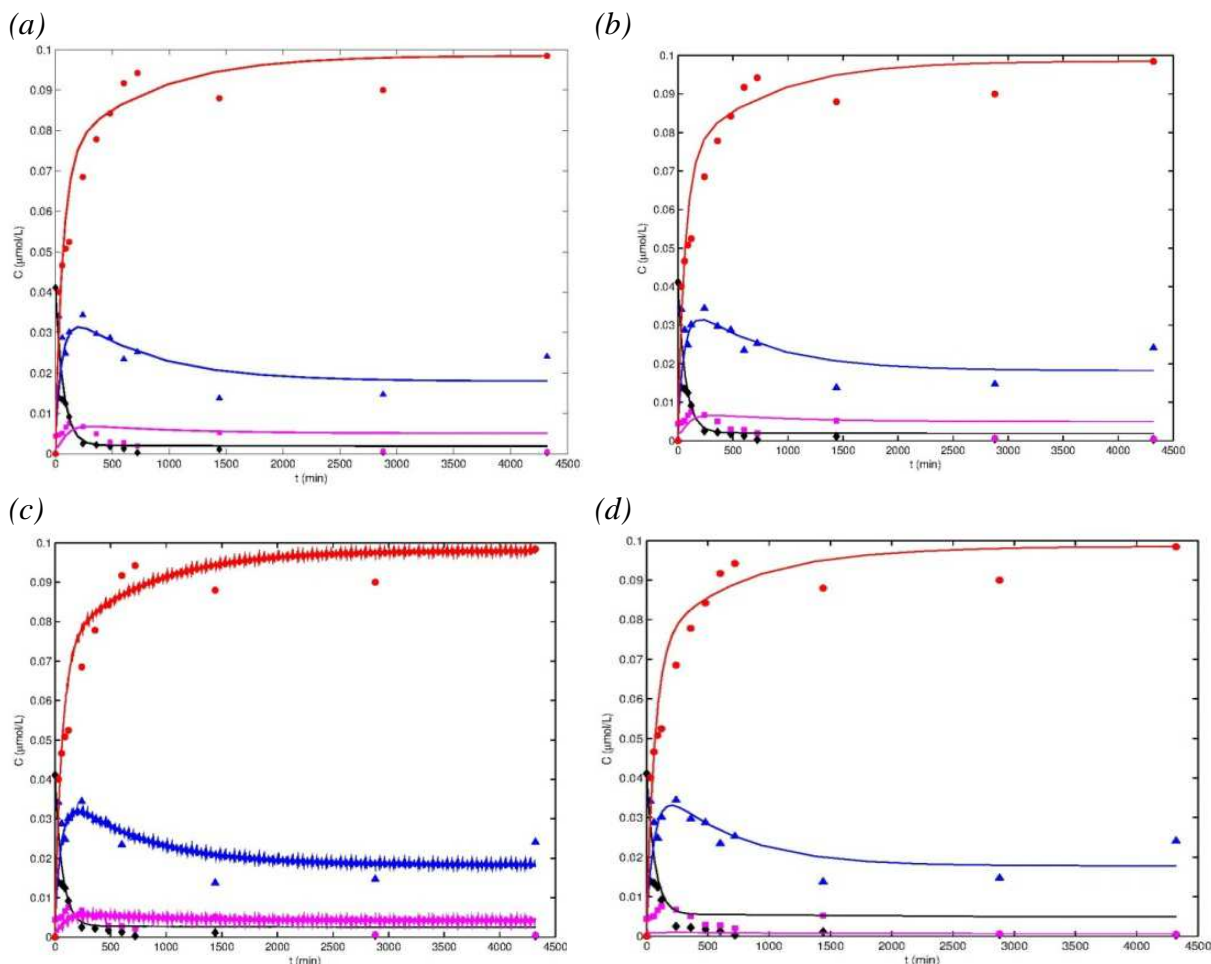


Figura 1 – Perfis de concentração de triacilglicerol (linha preta), diacilglicerol (linha magenta), monoacilglicerol (linha azul) e éster (linha preta) respondidas pelo modelo e pontos experimentais das mesmas espécies (♦, ■, ▲ e ●, respectivamente) usando (a) TR-BDF2, método de (b) Rosenbrock de 2ª ordem, (c) de Runge-Kutta de 4ª ordem e (d) regra do trapezoide.

Os perfis de concentração gerados pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem, diferentemente das demais, possuem uma série de picos de máximos e mínimos fazendo com que estas curvas possuam a aparência de função não suave. Hainer e Wanner (2010) afirmam que este comportamento é típico de equações diferenciais rígidas que não foram resolvidas usando métodos numéricos apropriados. Esta informação corrobora a hipótese de que as equações do modelo proposto são de fato rígidas e exigem métodos que contemplem esta especificidade.

Além de gerar gráficos de perfis de concentração, o algoritmo desenvolvido também retorna os valores ajustados para as velocidades específicas das reações, tanto diretas como reversas que estão descritas na Figura 2.

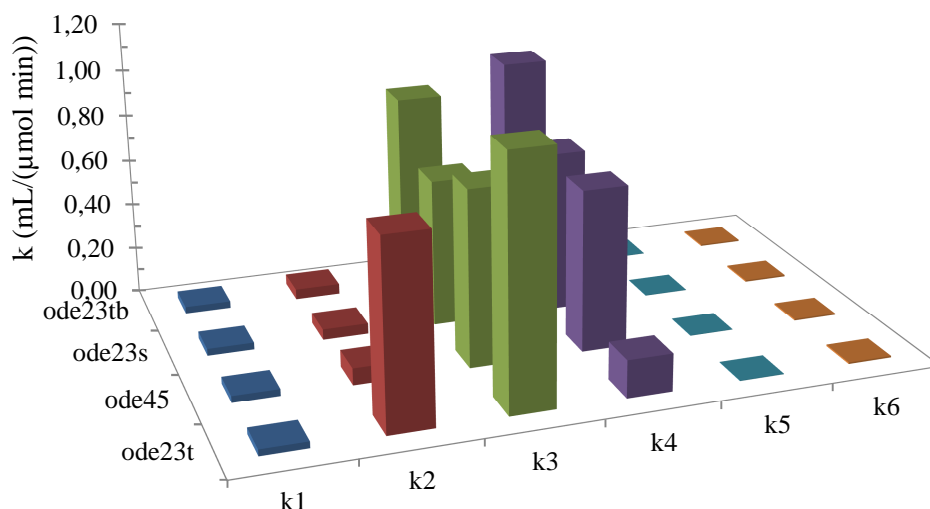


Figura 2 – Comparação das velocidades específicas obtidas para todos os métodos numéricos.

Analisando a Figura 2, nota-se que os valores das velocidades específicas variam conforme o método numérico utilizado para resolver o sistema de equações diferenciais. Comparando as velocidades específicas obtidas, nota-se que os métodos de Runge-Kutta de 4ª ordem, de Rosenbrock de 2ª ordem e TR-BDF2, de maneira geral, respondem valores semelhantes, podendo em alguns casos serem considerados iguais.

Entretanto, esta mesma análise não pode ser feita para a regra do trapezoide, já que para maioria das velocidades específicas, observa-se uma diferença significativa (atingindo mais de 1000% para  $k_2$ ). Como este método é o mais simples entre os estudados, era esperado que o erro de ajuste e imprecisão nas respostas fosse maior que os demais. O valor da função objetivo que cada modelo gerou foi descrito na Figura 3.

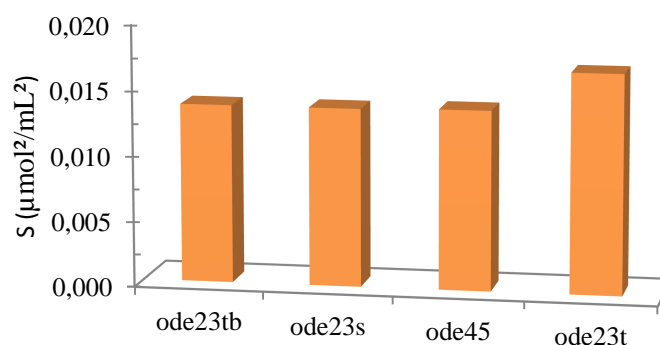


Figura 3 – Comparação entre os valores da função-objetivo para cada método estudado.

De fato, a regra do trapezoide apresentou o maior valor da função-objetivo dos métodos estudados. Apesar de este valor ser cerca de 20% maior que os demais, ele implica numa diferença de mais de 1000% para a velocidade específica  $k_2$  e o comportamento atípico do perfil de concentração de diacilglicerol.

Outro critério utilizado para definir o método mais apropriado é o tempo que o algoritmo leva para ajustar os parâmetros cinéticos aos dados experimentais (Volina, Magnenat-Thalmann, 2001). Na Figura 4 foi descrito o tempo de resposta de cada modelo.

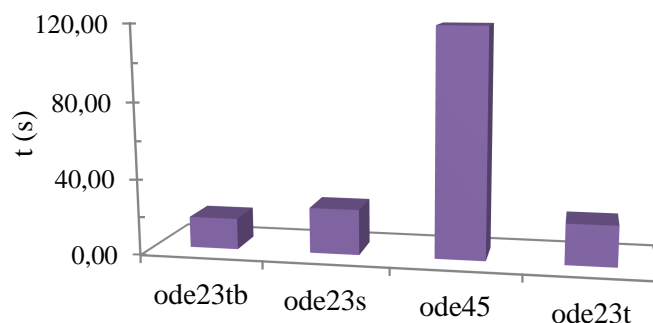


Figura 4 – Comparação do tempo para ajustar os parâmetros cinéticos entre os métodos estudados.

A técnica TR-BDF2 mostrou-se mais rápido que as demais para completo ajuste dos dados e resposta dos parâmetros cinéticos (levando pouco mais de 15s), enquanto que o uso do método de Runge-Kutta de 4ª ordem aumenta consideravelmente tempo necessário para ajustar os mesmos parâmetros (cerca de 2min). Os outros dois métodos também se mostram eficazes, levando em torno de 20s.

Como existem evidências de que o sistema de equações diferenciais do modelo fenomenológico proposto era rígido, acredita-se que o maior tempo computacional do método de Runge-Kutta de 4ª ordem seja consequência do uso de métodos impróprios para resolver o sistema de equações. Adicionalmente, a técnica TR-BDF2 foi considerada mais simples que o método de Rosenbrock de 2ª ordem, justificando seu melhor desempenho em relação ao último.

## 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados foi possível afirmar que o sistema de equações do modelo proposto é rígido, tornando a utilização do método de Runge-Kutta de 4ª ordem não apropriado para resolvê-lo. Adicionalmente, a regra do trapezoide também não se mostra adequada já que ela apresentou o maior valor da função objetivo, comportamento não consistente com os dados experimentais e velocidades específicas superestimadas.

Neste contexto, o método de Rosenbrock de 2ª ordem juntamente com TR-BDF2 se mostraram como as melhores alternativas, apesar do último ser levemente mais rápido que o primeiro. Por outro lado, o valor calculado da função objetivo para o primeiro foi levemente menor em relação ao outro. No entanto, é preciso ressaltar que o método de Rosenbrock foi mais adequado que o TR-BDF2 para solução do modelo proposto.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pela bolsa e auxílio financeiro para realização da pesquisa.



## REFERÊNCIAS

- BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Appl. Energ.*, v. 87, p. 1815-1835, 2010.
- BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. *Numerical Analysis*. Boston: Cengage Learning, 2010.
- FEDOSOV, S. N.; BRASK, J.; PEDERSEN, A. K.; NORDBLAD, M.; WOODLEY, J. M.; XU, X. Kinetic model of biodiesel production using immobilized lipase *Candida antarctica* lipase B. *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, v. 85-86, p. 156-168, 2013.
- HAIRER, E.; WANNER, G. *Solving ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems*. Genebra: Springer, 2010.
- MALEKI, E.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. N. Castor oil - a more suitable feedstock for enzymatic production of methyl esters. *Fuel Process. Technol.*, v. 112, p. 129-132, 2013.
- OSTROSKI, I. C.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; DANTAS, J. H.; ARROYO, P. A.; LIMA, O. C. M. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. *J. Hazard. Mater.*, v. 161, p. 1404-1412, 2009.
- SHIEH, D. S.-S.; CHANG, Y.; CARMICHAEL, G. R. The evaluation of numerical techniques for solution of stiff ordinary differential equations arising from chemical kinetic problems. *Environ. Softw.*, v. 3, p. 28-38, 1988.
- SHU, Q.; GAO, L.; LIAO, Y.; WANG, J. Reaction Kinetics of Biodiesel Synthesis from Waste Oil Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst. *Chinese J. Chem. Eng.*, v. 19, p. 163-168, 2011.
- VOLINO, P.; MAGNENAT-THALMANN, N. Comparing efficiency of integration methods for cloth simulation. In: COMPUTER GRAPHICS INTERNATIONAL CONFERENCE, 19, 2001. Kowloon Tong – Kowloon – Hong Kong. *Anais...* Los Alamitos: IEEE Computer Society, 2001.