

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA NA MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FERMENTADOR DA BIORREFINARIA VIRTUAL DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO SOFTWARE EMSO

AUTORES:

Fernando Foramiglio*, Caliane Bastos Borba Costa, Gabriel de Castro Fonseca, Felipe Fernando Furlan, Antonio José Gonçalves Cruz, Roberto de Campos Giordano

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

* bolsista PRH-44

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA NA MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FERMENTADOR DA BIORREFINARIA VIRTUAL DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO SOFTWARE EMSO

Abstract

In Brazil, the so-called first generation ethanol is obtained from fermentation of the sugarcane juice, constituting a biofuel with high representation in the Brazilian energy matrix. The use of bagasse and straw (biomass) for ethanol production (second generation ethanol) allows an expansion of production capacity. Current studies seek to maximize the utilization of biomass and the integration of new processes to the already existing ones. Mathematical modeling and simulation of processes and of operations involved in developing technologies of use of biomass constitute essential tools to estimate and optimize the economic, social and environmental impacts of the new technologies. The work here presented is part of the development of a virtual sugarcane biorefinery, based on EMSO platform and comprised of models of all stages of production. The study here conducted evaluates the sensitivity of the parameters of the fermenter model, a transient one. With the study, it was determined the parameters of significant influence on model responses. The study showed that the maximum specific growth rate is the parameter that exerts the greater influence on outputs. Furthermore Michaelis-Menten and inhibition constants, as well as pseudo-stoichiometric coefficient (cell/ethanol) and cell/substrate yield showed to be parameters of relative influence, while (cell) death constant does not seem to impact on ethanol, sugar or cells concentrations.

Introdução

Nos últimos anos são grandes os esforços de várias instituições de pesquisa e desenvolvimento, além de iniciativas do setor privado, no sentido de desenvolver e implementar soluções tecnológicas mais sofisticadas e com maior embasamento teórico que aumentem a eficiência e a sustentabilidade (econômica, ambiental e social) do processo de produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar. A análise de custos da produção de bioetanol a partir de lignocelulósicos, por sua vez, tem papel fundamental na viabilização do processo industrial. De fato, o exame criterioso de diferentes rotas operacionais e mercados, auxiliado por um ambiente computacional dedicado, validado com dados experimentais, é essencial para a consolidação de uma nova matriz de produção que seja uma alternativa àquela baseada em petróleo (Lynd *et al.*, 1999, Cardona e Sanchez, 2007).

O Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) vem desenvolvendo uma biorrefinaria virtual de cana-de-açúcar (Fonseca *et al.*, 2010; Foramiglio *et al.*, 2010). Após levantamento de opções dentre as plataformas de simulação de processos disponíveis, optou-se por utilizar como base de desenvolvimento da biorrefinaria virtual o simulador EMSO. O programa EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*) é um simulador e otimizador de processos baseado em equações. O *software* utiliza uma linguagem de modelagem orientada a objetos, o que permite a organização estruturada das unidades que compõem o processo. A plataforma do EMSO possui uma interface gráfica na qual o usuário pode modelar e simular processos complexos pela simples seleção e conexão de modelos de cada equipamento (Rodrigues *et al.*, 2008).

Duas das grandes vantagens de se utilizar o EMSO como plataforma de desenvolvimento da biorrefinaria virtual de cana de açúcar residem no fato de ele ser um simulador de processos essencialmente dinâmico e em que o usuário pode escrever o modelo matemático de cada etapa, o que é importante na representação da indústria de bioetanol a partir da cana de açúcar, visto que há, no processo produtivo, operações em modo batelada/semi-contínuo (intrinsecamente dinâmicas) aliadas a

operações em modo contínuo. A etapa de fermentação dos açúcares provenientes da cana para a produção de bioetanol, por exemplo, é conduzida em modo semi-contínuo e a sua integração às etapas de concentração do caldo (etapa anterior) e destilação (etapa posterior), que são conduzidas em modo contínuo, são feitas no software pela utilização de válvulas de abertura controlada e de tanques-pulmão de recepção de caldo concentrado e de vinho delevedurado. Os parâmetros do modelo do fermentador, quando não bem ajustados, podem levar a respostas de processo incorretas, que podem vir a afetar, em última instância, a resposta da biorrefinaria (em termos de produtividade de processo e em custo de biocombustível).

A análise de sensibilidade pode ser usada para quantificar a magnitude da dependência das previsões de um modelo a determinados parâmetros e condições iniciais (Lira *et al.* 2010). Segundo Saltelli *et al.* (2004), a análise de sensibilidade pode ser definida da seguinte forma: “o estudo de como a incerteza presente na predição (variáveis dependentes) pode ser ocasionada por diferentes fontes de incerteza presentes nos fatores de entrada (variáveis independentes e parâmetros) do modelo”.

Para o estudo dos modelos específicos e complexos é definido o uso do método de matrizes de sensibilidade, que são constituídas de derivadas parciais das variáveis do processo com relação aos parâmetros do modelo. Com esse método, uma análise de caráter local é realizada com o intuito de definir os parâmetros dos modelos e ainda estudar a influência das variáveis medidas nas respostas. A matriz de sensibilidade paramétrica descreve como as variáveis medidas variam com variações nos parâmetros, permitindo a avaliação dos efeitos dos parâmetros sobre as saídas do sistema. Uma maneira de se aproximar o cálculo das matrizes de sensibilidade é via perturbação nos parâmetros e posterior avaliação das saídas em função dessas perturbações.

Os resultados da análise de sensibilidade permitem, assim, a estimação da confiabilidade de resultados providos por um modelo matemático de processo ou por um conjunto de modelos e permitem que se foque em um número reduzido de parâmetros, aqueles que se mostram significativos no estudo (Václavek *et al.*, 1979). Nesse sentido, é fundamental que se proceda uma avaliação da sensibilidade paramétrica na modelagem e simulação do processo produtivo de bioetanol. O estudo de sensibilidade paramétrica é aqui focado no modelo do fermentador dos açúcares.

Metodologia

A etapa de fermentação foi modelada no EMSO por Fonseca *et al.* (2010). O modelo do processo (Equações 1-7) baseou-se em balanços de massa para célula (X), substrato (S) e produto (bioetanol, P), além de balanço de massa total, assumindo preliminarmente que a densidade do creme de levedura, do mosto e do meio de fermentação não variam. O modelo conta ainda com balanço de energia, que parte da hipótese de que a dorna opera a temperatura constante, desprezando-se perdas de calor para o ambiente.

$$\frac{dC_X}{dt} = (\mu - k_d) \cdot C_X + \frac{F_{CL}}{V} \cdot (C_{X,CL} - C_X) - \frac{F_{mosto}}{V} \cdot C_X \quad (1)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{\mu \cdot C_X}{Y_{X/S}} + \frac{F_{CL}}{V} \cdot (C_{S,CL} - C_S) + \frac{F_{mosto}}{V} \cdot (C_{S,mosto} - C_S) \quad (2)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{\mu \cdot C_X}{Y_{X/P}} + \frac{F_{CL}}{V} \cdot (C_{P,CL} - C_P) + \frac{F_{mosto}}{V} \cdot (C_{P,mosto} - C_P) \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dt} = F_{CL} + F_{mosto} - F_{descarga} \quad (4)$$

$$\mu = \frac{\mu_{máx} \cdot C_S}{k_S + C_S + \frac{C_S^2}{k_i}} \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*}\right)^n \quad (5)$$

$$\dot{Q}_{\text{removido}} = \frac{\mu \cdot C_X \cdot V}{Y_H} \quad (6)$$

$$F_{\text{água}} = \frac{\dot{Q}_{\text{removido}}}{\rho_{\text{água}} \cdot C_{P,\text{água}} \cdot (T_{\text{saída,água}} - T_{\text{entrada,água}})} \quad (7)$$

O modelo do fermentador foi escrito no EMSO, com parâmetros com valores-padrão conforme o trabalho de Fonseca *et al.* (2010). Os parâmetros selecionados para se proceder ao estudo de sensibilidade paramétrica foram $\mu_{\text{máx}}$, k_d , k_s , k_i , $Y_{X/S}$, $Y_{X/P}$. Os demais parâmetros não foram variados. Em todos os casos, optou-se por variar cada parâmetro avaliado em até 15% em torno de seu valor padrão. A ferramenta “CaseStudy” do próprio EMSO foi utilizada para perturbação automática nos parâmetros e avaliação das saídas, estipuladas como concentrações das células, do substrato e do produto (C_X , C_S , C_P).

Resultados e Discussão

A análise da sensibilidade do fermentador foi realizada a partir de um diagrama confeccionado no software EMSO (Figura 1). Nesse diagrama, estão presentes válvulas de alimentação de substrato (V1) e de inóculo (V6), válvula de esvaziamento (*timedValveStep_1*) e o próprio fermentador (*fermenter_1*).

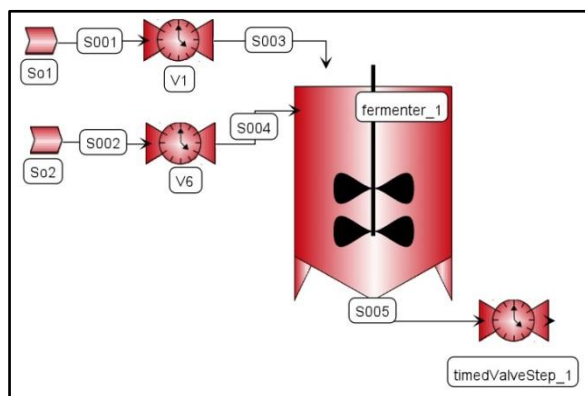


Figura 1 - Fluxograma da etapa de fermentação.

Tabela 1: Valores-padrão dos parâmetros do modelo e condições iniciais consideradas na simulação.

Parâmetro	Valor
$\mu_{\text{máx}}$ (1/h)	0,34
k_d (1/h)	0,0083
k_s (kg/m ³)	12,0
k_i (kg/m ³)	32,0
$Y_{X/S}$ (-)	0,05
$Y_{X/P}$ (-)	0,12
C_P^* (kg/m ³)	100,0
n (-)	1
Y_H (g/kcal)	0,42
$c_{p, \text{mosto}}$ (kcal/kg.°C)	0,89
$c_{p, CL}$ (kcal/kg.°C)	1,0
$c_{p, \text{água}}$ (kcal/kg.°C)	1,0
$c_{p, \text{vinho}}$ (kcal/kg.°C)	1,0

As simulações são realizadas em dois ciclos fermentativos completos. O ciclo modelado é constituído por 0,5h de inoculação, seguida de 2,0h de adição do mosto. A batelada do processo ocorre nas

próximas 5,5h. Em seguida, é iniciado o descarregamento do fermentador, que dura 1,0h. O ciclo é finalizado com uma limpeza de 4,0h, totalizando 13,0h de ciclo fermentativo. Os valores-padrão dos parâmetros do modelo e as condições iniciais consideradas na simulação são dadas na Tabela 1.

A análise do processo fermentativo foi realizada a partir de uma simulação inicial, que garantiu resultados coerentes para os valores padronizados de parâmetros. A partir disso, os parâmetros foram variados, conforme a Tabela 1, obtendo-se as curvas de concentração de células (C_X), do substrato (C_S) e do produto (C_P) ao longo das 26 horas de simulação.

As Figuras 2 - 4 apresentam o perfil de concentrações, dentro do fermentador, de células, substrato e bioetanol, respectivamente, quando se procede a variação da velocidade específica máxima de crescimento celular ($\mu_{m\acute{a}x}$). Independentemente do valor do $\mu_{m\acute{a}x}$, nota-se que a concentração de células aumenta no princípio, devido à abertura da válvula V6, que insere inóculo na dorna. Logo em seguida, a concentração de células cai, pelo cessamento de alimentação de células e pela diluição causada pela alimentação de mosto (substrato). Durante o período fermentativo, a concentração volta a ter um aumento pelo próprio crescimento celular. O fermentador tem em seguida seu volume diminuído (descarga). A concentração volta a subir no segundo ciclo de batelada, pela nova alimentação de inóculo. A concentração nesse segundo ciclo é mais elevada do que no primeiro devido às condições iniciais estipuladas para o primeiro ciclo serem diferentes daquelas ao final do descarregamento. A análise do comportamento das concentrações de substrato e produto é feita de modo similar, mas tendo-se em conta que o substrato só é alimentado após 0,5h e de que sua concentração decai na fermentação, enquanto o produto (etanol) é produzido pela mesma. Relativamente à análise da sensibilidade das respostas do modelo ao valor de $\mu_{m\acute{a}x}$, as Figuras 2-4 mostram que esse parâmetro exerce influência significativa nas respostas observadas, de modo que, quando seu valor é variado, as concentrações variam notavelmente. Observa-se que maiores valores para esse parâmetro levam a maiores concentrações celulares e de produto e menores concentrações de substrato para um mesmo tempo. O comportamento distinto do substrato em relação às células e ao produto é consequência direta do processo fermentativo, no qual as células se multiplicam em decorrência do consumo do substrato, implicando em formação de produto. Portanto, uma vez variada a velocidade específica máxima de crescimento celular, é de se esperar que a concentração de células seja maior ao longo do ciclo fermentativo se a variação for positiva, e menor se negativa. O mesmo se espera para o produto, e o inverso para o substrato. Além do mais, as variações observadas em variações de 15% em torno do valor tomado como padrão para o referido parâmetro incorrem em variações da ordem de 100% na concentração celular e de 15% a 20% na concentração de etanol. No tempo $t = 8h$, por exemplo, se a velocidade específica máxima de crescimento celular tiver seu valor diminuído em 15% em relação ao valor padrão, C_S varia de 28 kg/m^3 para cerca de 58 kg/m^3 (aumento de 107%), enquanto C_P varia de 65 kg/m^3 para cerca de 53 kg/m^3 (diminuição de 18,5%). As respostas demonstram, como esperado, o caráter não-linear do modelo. Caso não houvesse, no modelo, o efeito inibitório, a razão entre as variações de concentração de substrato em determinado tempo de fermentação (Δt) batelada calculadas com o valor padrão de $\mu_{m\acute{a}x}$ ($\mu_{m\acute{a}x,1}$) e aquelas em que $\mu_{m\acute{a}x}$ sofre variação ($\mu_{m\acute{a}x,2}$), poderia ser calculada pela Equação (8):

$$\frac{(C_S - C_{S0})_1}{(C_S - C_{S0})_2} = \frac{(e^{\mu_{m\acute{a}x,1}\Delta t} - 1)}{(e^{\mu_{m\acute{a}x,2}\Delta t} - 1)} \quad (8)$$

Ao se diminuir $\mu_{m\acute{a}x}$ em 15% em relação ao valor padrão, a razão dada pela Eq. (8), indicaria um valor de 1,40, em 5,5h de batelada (de $t = 2,5h$ a $t = 8,0h$). Entretanto, como o modelo prevê efeitos inibitórios, a sensibilidade da concentração de substrato em relação ao parâmetro analisado é amortecida, o que é comprovado pela previsão do modelo, uma vez que, no tempo citado, $\frac{(C_S - C_{S0})_1}{(C_S - C_{S0})_2}$ alcança um valor de 1,34.

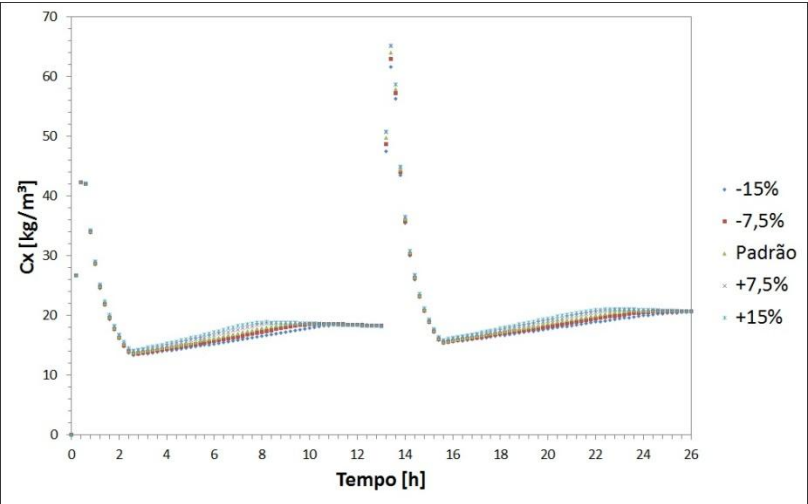


Figura 2 - Concentração de células ao longo do tempo variando $\mu_{máx}$.

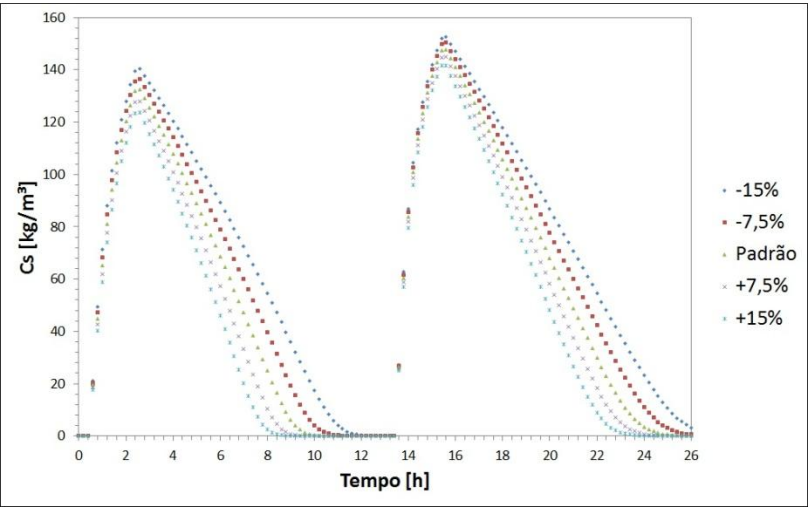


Figura 3 - Concentração de substrato ao longo do tempo variando $\mu_{máx}$.

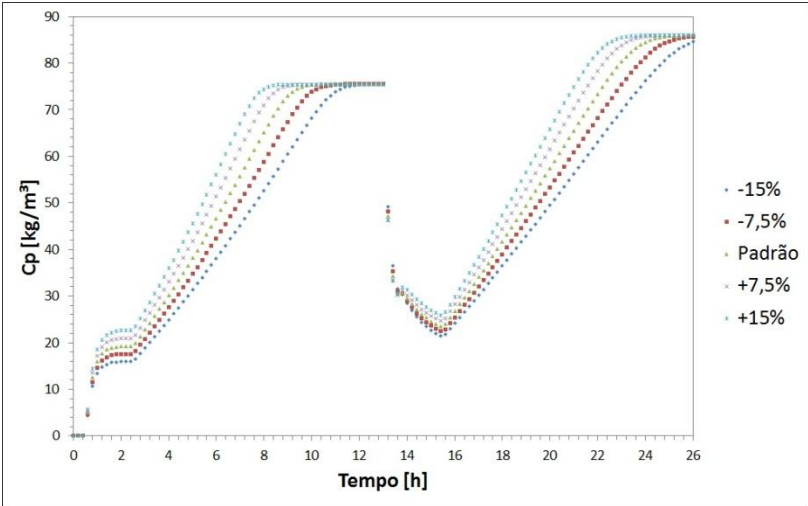


Figura 4 - Concentração de produto (etanol) ao longo do tempo variando $\mu_{máx}$.

O estudo indica que o ajuste preciso do parâmetro $\mu_{m\acute{a}x}$ é crucial para uma correta previsão da produtividade da biorrefinaria virtual, pois o tempo de fermentação necessário para se alcançar uma concentração almejada de produto será grandemente afetada por esse parâmetro.

Os demais parâmetros testados, à exceção de k_D , apresentaram também influência significativa nas respostas observadas. Entretanto, o parâmetro $Y_{X/P}$ apresentou comportamento inverso em termos de substrato e produto, ou seja, com a variação positiva do parâmetro, a curva de resposta era inferior à curva padrão. Esse comportamento distinto pode ser compreendido pela definição do coeficiente de rendimento célula/produto. Já o parâmetro k_D , que representa a constante de morte das células, não mostrou influência significativa nas respostas observadas, o que indica que o seu ajuste não necessita ser tão preciso, visto que o seu valor não impactará nas respostas da biorrefinaria (respostas não apresentadas por concisão).

Conclusões

Com o presente trabalho, foi possível avaliar a sensibilidade das concentrações, no fermentador, de células, substrato e etanol frente a variações nos parâmetros do modelo. As respostas, de um modo geral, seguiram um comportamento análogo a partir da variação dos parâmetros e de acordo com o equacionamento envolvido. Os parâmetros $\mu_{m\acute{a}x}$, k_S , k_i , $Y_{X/S}$, $Y_{X/P}$ se mostraram de grande influência nas respostas observadas, enquanto que o modelo não apresenta sensibilidade a variações de k_D .

Nomenclatura

C_P , C_S , C_X = Concentração, respectivamente, de etanol, substrato e células na dorna (kg/m³)

$C_{P,CL}$, $C_{P,mosto}$ = Concentração de etanol, respectivamente, no creme de levedura e no mosto (kg/m³)

C_P^* = Concentração de etanol onde cessa o crescimento celular (kg/m³)

$C_{p, \acute{a}gua}$, $C_{p, CL}$, $C_{p, mosto}$, $C_{p, vinho}$ = Capacidade calorífica, respectivamente, da água, do creme de levedura, do mosto e do vinho (kcal/kg.°C)

$C_{S, mosto}$ = Concentração de substrato no mosto (kg/m³)

F_{CL} , F_{mosto} = Vazão volumétrica, respectivamente, de creme de levedura e de mosto (m³/h)

$F_{descarga}$ = Vazão de descarga do vinho bruto da dorna (final fermentação) (m³/h)

k_D = Constante de morte celular (1/h)

k_i , k_S = Constantes, respectivamente, de saturação e de inibição (kg/m³)

n = Potência do termo de inibição (-)

V = Volume na dorna (m³)

Y_H = Calor liberado por célula produzida (kg/kcal)

$Y_{X/S}$ = Coeficiente de rendimento célula/substrato (-)

$Y_{X/P}$ = Coeficiente pseudo-estequiométrico célula/produto (-)

$\mu_{m\acute{a}x}$ = Velocidade específica máxima de crescimento celular (1/h)

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Cardona, CA; Sanchez, OJ. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technol*, 98, 2415–2457, 2007.
- Fonseca, G. C.; Secchi, A. R.; Giordano R. C.; Cruz, A. J. G. Modelagem e Simulação da Etapa de Fermentação no Simulador de Processos EMSO. In: *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2859-2868, Foz do Iguaçu, 2010
- Foramiglio, F.; Gonçalves, L. C.G.; Fonseca, G. C.; Cruz, A. J. G.; Jesus, C. D. F.; Dias, M. O. S., Costa, C. B. B. Modelagem e Simulação das Operações de uma Biorrefinaria de Cana-De-Açúcar Utilizando Software EMSO. In: *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 1039-1048, Foz do Iguaçu, 2010.
- Lira, T. S.; Santos, K. G.; Murata, V. V.; Barrozo, M. A. S. Estudo de sensibilidade de parâmetros cinéticos da pirólise de biomassa. In: *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 5574-5580, Foz do Iguaçu, 2010.
- Lynd, L. R.; Wyman, C. E.; Gerngross, T. U. Biocommodity Engineering. *Biotechnology Progress*, 15, 777-793, 1999.
- Rodrigues, R.; Soares, R. P.; Secchi, A. R. Coleção de 10 problemas numéricos típicos em engenharia química resolvidos com o simulador EMSO. In: *Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*, Recife, 2008.
- Saltelli, A.; Tarantola, S.; Campolongo, F.; Ratto, M. *Sensitivity Analysis in Practice*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2004.
- Vaclavek, V.; Rajniak, P; Ilavsky, J. Sensitivity analysis in balance computations of complex chemical processes, *Chemical Engineering Communications*, 3, 377 — 386, 1979.