



# **AVALIAÇÃO DE MODELO CINÉTICO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL PELA *SPATHASPORA PASSALIDARUM* COM DOIS SUBSTRATOS E DIFERENTES VALORES DE $k_{LA}$ UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

Bolsista: Jônatas Ramos Ferreira

RA: 199977

Orientadora: Prof. Dra. Aline Carvalho da Costa

## **1. INTRODUÇÃO**

A demanda energética nos diversos setores econômicos do cenário global possui, na atualidade, elevada importância, visto que a busca por fontes de energia renovável torna-se essencial no contexto de preservação ambiental e sustentabilidade (SANTOS *et al.*, 2016). A partir desse contexto, o etanol lignocelulósico tem se destacado, já que a produtividade na produção de biocombustível pode ser aumentada através do aproveitamento do bagaço e da palha de cana.

Com o objetivo de produzir etanol a partir de pentoses, cepas nativas destacam-se para redução de custos. Entre as cepas nativas, destaca-se a levedura *Spathaspora passalidarum*, capaz de fermentar pentoses provenientes de material lignocelulósico (BONAN, 2018). O microorganismo em questão classifica-se como Crabtree negativo, necessitando de condições específicas de aeração por oxigênio para transformar o substrato em etanol com rendimento satisfatório (SCHMIDELL, 2001).

Nesse contexto de produção de etanol, o projeto possui como objetivo a adequação de um modelo matemático que foi originalmente desenvolvido no grupo de pesquisa (BIAZI 2016; Fapesp 16/14567-0) para descrever a cinética da fermentação com *Spathaspora passalidarum* em diferentes temperaturas e aeração fixa para que o mesmo descreva a fermentação em temperatura fixa mas em diferentes condições de aeração. Os dados experimentais de diferentes condições de aeração foram obtidos em um outro trabalho do grupo de pesquisa também utilizando *Spathaspora passalidarum* (BONAN, 2018). Os parâmetros cinéticos do presente projeto foram estimados em função do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $k_{LA}$ ), através de um algoritmo misto (global e local), que tem mostrado bons resultados na estimação, usando a linguagem Python (MARTINEZ-JIMENEZ, 2019).

## **2. METODOLOGIA**

Os dados utilizados para a pesquisa tem origem na tese de Bonan (2018), seguindo os mesmos materiais e métodos utilizados. Realizando-se a fermentação para a matéria-prima nas condições de operação indicadas, foram obtidos conjuntos de dados para diferentes aerações:  $k_{LA}$  0;  $k_{LA}$  4,9;  $k_{LA}$  8;  $k_{LA}$  45 e aeração completa.

Durante o processo fermentativo, observa-se que os dados obtidos empiricamente correlacionam-se, tipicamente, com funções sigmóides. Através do software gráfico Origin 8.0, o alisamento dos dados foi realizado, de forma que, através da regressão não linear de cada série de dados, curvas sigmóides típicas foram obtidas através de modelos específicos: Boltzmann, DoseResp, BiDoseResp, Hill, Hill1, Logistic, SGompertz, Slogistic1, Slogistic2, Slogistic3, SRichards2, SWeibull1 e SWeibull2. Para cada conjunto de dados escolheu-se o melhor ajuste entre os modelos considerados.

Com os dados alisados, os parâmetros cinéticos da fermentação foram obtidos através de um programa desenvolvido em Python 3.6. O foco do código para a pesquisa foram os algoritmos evolutivos, sendo a evolução diferencial (differential evolution) a base para a minimização do valor da função objetivo (Dragoi, 2016). Os parâmetros cinéticos do processo de fermentação foram, então, obtidos através da minimização da função objetivo (Equação 1) (Andrade et al., 2007; Farias et al., 2014), de tal forma que o código foi executado visando o maior número de iterações permitido pelas limitações computacionais, até que a função objetivo estabiliza-se no menor valor possível para cada valor de  $k_{LA}$  estudado. A função objetivo, apresentada a seguir, compara a distância entre o ponto experimental e a resposta do modelo.

$$\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\bar{X}_i - X_i}{X_{Max}} \right)^2 + \left( \frac{\bar{S}_{Glu,i} - S_{Glu,i}}{S_{Glu,Max}} \right)^2 + \left( \frac{\bar{S}_{Xyl,i} - S_{Xyl,i}}{S_{Xyl,Max}} \right)^2 + \left( \frac{\bar{P}_i - P_i}{P_{Max}} \right)^2 \right]$$

**Equação 1: Função objetivo a ser minimizada**

Os parâmetros que variaram durante o processo de otimização foram:  $\mu_{Glu,max}$ ,  $\mu_{Xyl,max}$ ,  $\pi_{Glu,max}$ ,  $\pi_{Xyl,max}$ ,  $K_{S,Glu}$ ,  $K'_{S,Glu}$ ,  $K_{S,Xyl}$ ,  $K'_{S,Xyl}$ ,  $Y_{XGlu}$ ,  $Y_{XXyl}$ ,  $Y_{PGlu}$ ,  $Y_{PXyl}$ ,  $K'_1$  e  $R'$ . As variáveis  $\bar{X}_i$ ,  $\bar{S}_{Glu,i}$ ,  $\bar{S}_{Xyl,i}$ ,  $\bar{P}_i$  são os resultados da simulação para cada tempo, e  $X_i$ ,  $S_{Glu,i}$ ,  $S_{Xyl,i}$ ,  $P_i$  são os resultados experimentais para cada tempo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise e alisamento de dados dos substratos e produtos da fermentação

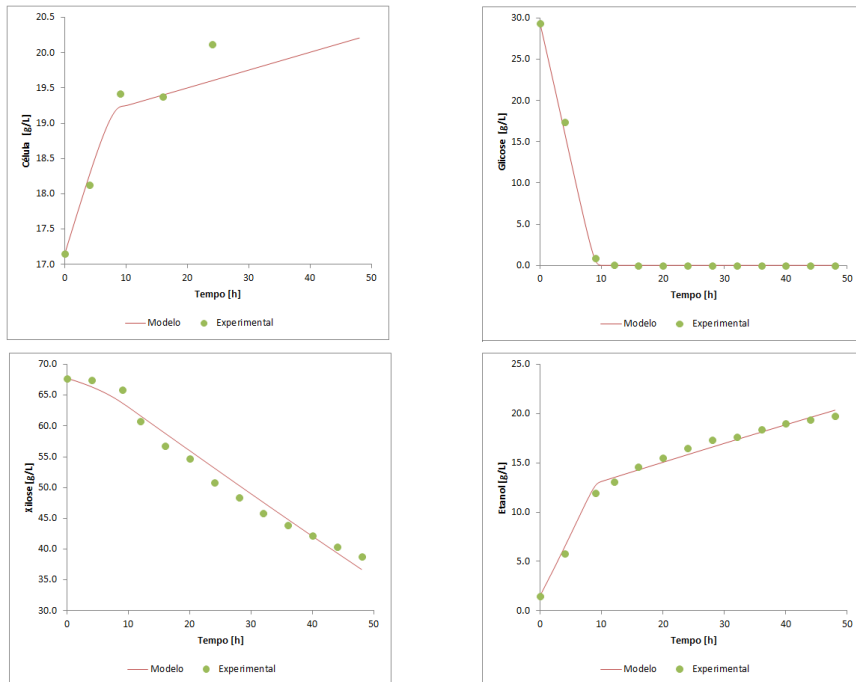
Para cada curva gerada com as Equações 1 a 13, os parâmetros foram determinados para cada série de dados. Os parâmetros de cada equação foram estimados com auxílio do software Origin, de forma que uma curva para cada série de dados fosse determinada.

Realizando o procedimento de estimação de parâmetros para cada série de dados em todas as equações apresentadas, um modelo apresentou melhor ajuste para cada variável em aerações diferentes. De forma geral, os produtos e reagentes analisados apresentaram comportamentos de crescimento ou consumo em curvas sigmóides.

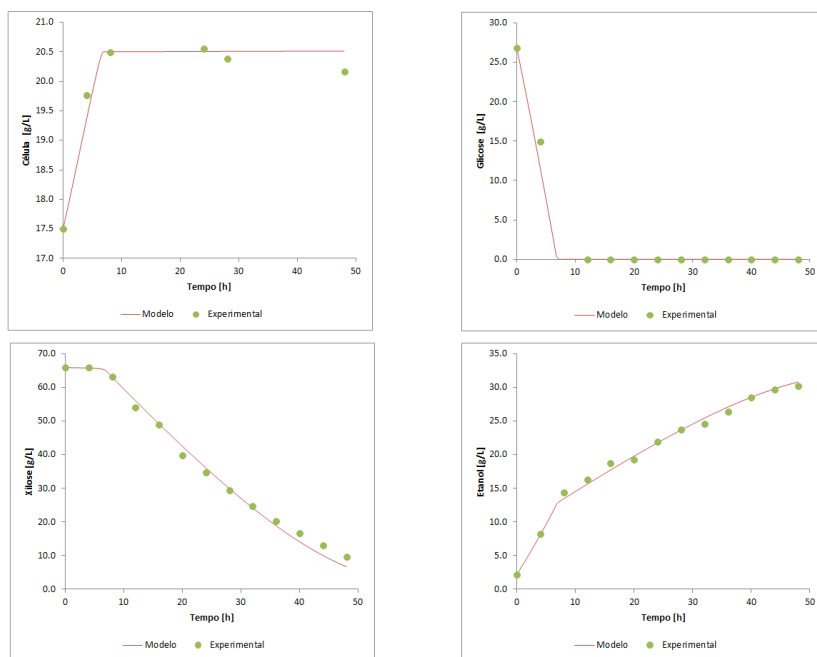
A tendência de crescimento ou diminuição das variáveis é descrita pelo modelo que as caracterizam. Os parâmetros específicos do modelo de cada curva foram determinados pela ferramenta Origin. Com essa caracterização obtida pela análise estatística, pontos intermediários aos obtidos experimentalmente podem ser estimados, de forma a obter resultados mais precisos na etapa de simulação computacional, otimizando a avaliação do modelo cinético.

#### 3.2. Obtenção dos parâmetros cinéticos a partir de simulação computacional

Após a obtenção dos parâmetros cinéticos a partir do algoritmo de evolução diferenciada, outras otimizações foram realizadas aplicando o método LHS (Latin Hypercube Sampling). Através desse método, visou-se a minimização da função objetivo obtida anteriormente através da propagação de incertezas das variáveis analisadas (Helton e Davis, 2003). Os resultados finais comparando os pontos do modelo com os pontos experimentais encontram-se nas Figuras 1 a 4 a seguir, tal que os pontos representam os pontos experimentais e as linhas representam o comportamento descrito a partir dos parâmetros cinéticos obtidos através do programa. A redução da função objetivo ao longo do crescimento do número de iterações é observada na Figura 5.



**Figura 1. Plotagem das concentrações das substâncias para  $k_{LA}$  0, após a aplicação do método LHS**



**Figura 2. Plotagem das concentrações das substâncias para  $k_{LA}$  4,9, após a aplicação do método LHS**

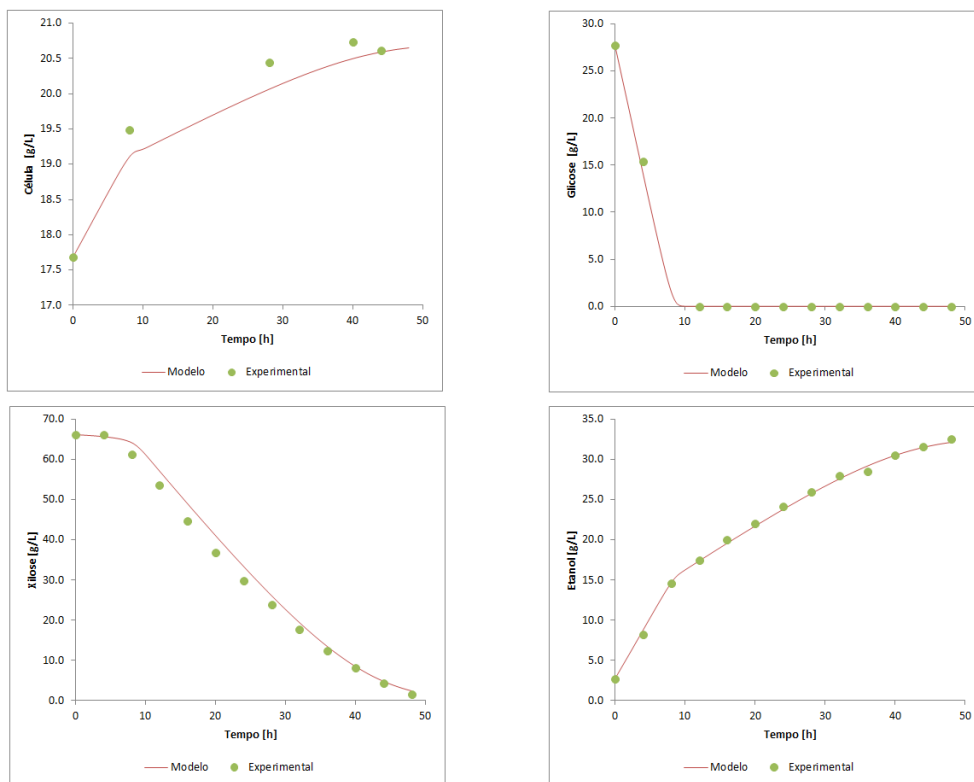


Figura 3. Plotagem das concentrações das substâncias para  $k_{LA}$  8, após a aplicação do método LHS

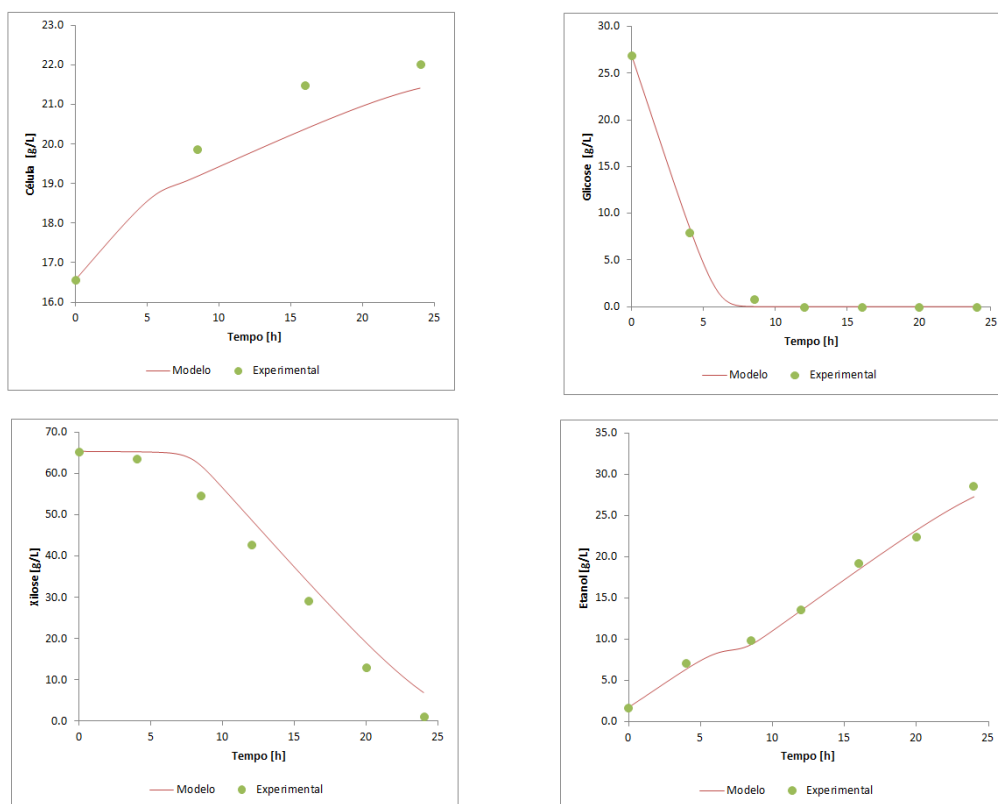
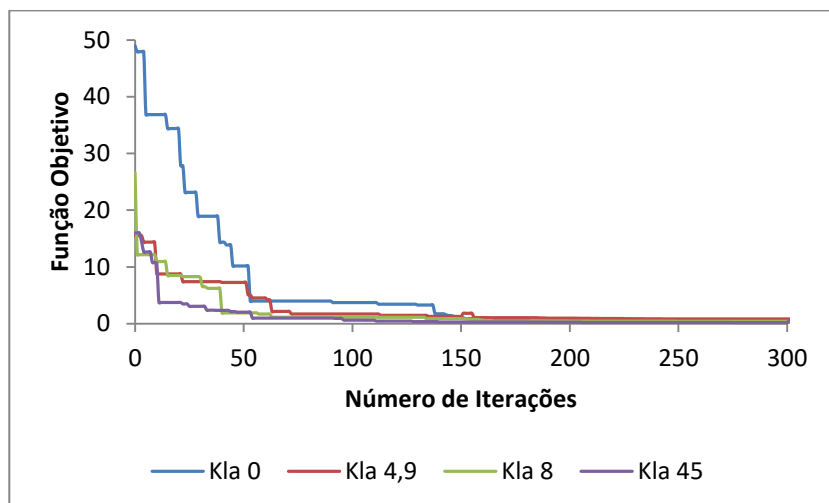


Figura 4. Plotagem das concentrações das substâncias para  $k_{LA}$  45, após a aplicação do método LHS



**Figura 5. Plotagem da função objetivo ao longo do crescimento do número de iterações**

Os resultados para os parâmetros cinéticos encontrados após a aplicação do LHS, em cada condição de  $K_{LA}$  estudado, encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

Parâmetro	$\mu_{Glu,max}$	$\mu_{Xyl,max}$	$\pi_{Glu,max}$	$\pi_{Xyl,max}$	$K_{S,Glu}$	$K'_{S,Glu}$	$K_{S,Xyl}$
Valor (kLa 0)	0.0199	0.0014	0.0664	0.0123	5.7188	4.6932	0.6680
Valor (kLa 4,9)	0.0271	0.0000	0.0793	0.0324	1.2972	10.1539	0.0139
Valor (kLa 8)	0.0106	0.0031	0.0861	0.0349	0.9504	11.2037	1.1265
Valor (kLa 45)	0.0284	0.0098	0.0755	0.0700	3.3807	10.0655	2.1550

**Tabela 1. Valores finais dos parâmetros cinéticos após a aplicação do LHS**

Parâmetro	$K'_{S,Xyl}$	$Y_{XGlu}$	$Y_{XXyl}$	$Y_{PGlu}$	$Y_{PXyl}$	$K'_I$	$R'$
Valor (kLa 0)	13.4159	0.9581	0.7112	0.3772	0.2892	46.3457	0.0375
Valor (kLa 4,9)	13.2067	1.4255	0.1102	0.4194	0.3092	87.4379	2.1007
Valor (kLa 8)	12.2926	1.1591	0.1477	0.4531	0.3239	46.6101	0.6214
Valor (kLa 45)	5.5286	0.2492	0.1529	0.3932	0.4432	3.0770	43.3682

**Tabela 2. Valores finais dos parâmetros cinéticos após a aplicação do LHS (continuação)**

#### 4. CONCLUSÕES

Observando-se as Tabelas 1 e 2, nota-se que a dependência dos parâmetros cinéticos com o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio apresenta comportamentos distintos. Os parâmetros  $\pi_{Glu,max}$ ,  $\pi_{Xyl,max}$ ,  $K'_{S,Glu}$  e  $Y_{PXyl}$  tendem a aumentar conforme o aumento do kLa, enquanto os parâmetros  $K'_{S,Xyl}$  e  $K'_I$  tendem diminuir conforme a diminuição do kLa. Os demais parâmetros, dentro do conjunto de dados estudados não apresentam tendência definida.

O valor da função objetivo alcançado, assim como o comportamento da simulação demonstrado nas Figuras 1 a 4, indicam que os parâmetros cinéticos obtidos podem representar satisfatoriamente o comportamento do modelo reacional.