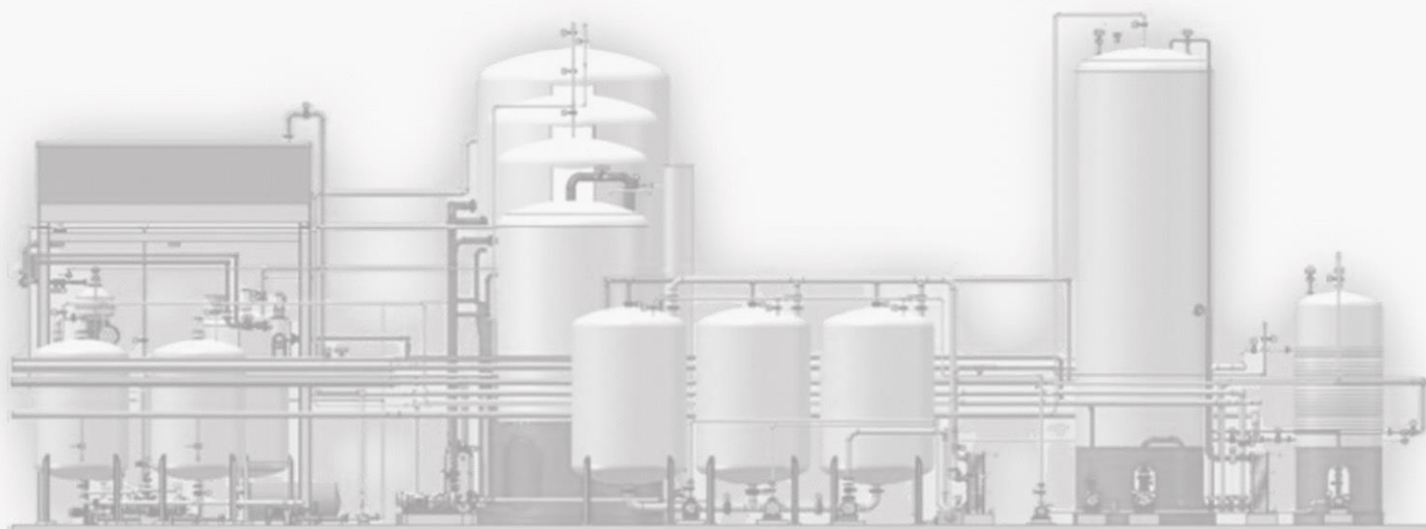




Andrietta
Soluções em Bioprocessos

RENDIMENTO FERMENTATIVO POR SUBPRODUTOS – UMA ANÁLISE CRÍTICA

TEXTO TECNICO



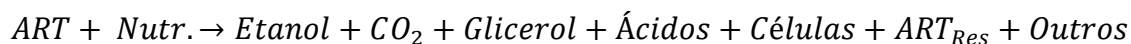
Dr. Silvio Roberto Andrietta

FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA

RENDIMENTO FERMENTATIVO POR SUBPRODUTO – UMA ANÁLISE CRÍTICA

O rendimento fermentativo por subprodutos foi desenvolvido nos anos de 1980 quando do surgimento das fermentações contínuas, eu enquanto colaborador da COPERSUCAR naquela época, tive a oportunidade de estar diretamente envolvido com o desenvolvimento e ajustes desse cálculo. Naquela época, o rendimento fermentativo era calculado por balanço de massa e utilizava as medições de volumes de dornas e cubas para determinar o volume de mosto. Nos processos contínuos este tipo de medição não é possível e, na falta de medidores de vazão, foi necessário desenvolver uma forma de calcular o rendimento fermentativo que não utilizasse os volumes de mosto e vinho. A forma encontrada pelos engenheiros da COPERSUCAR foi o rendimento fermentativo por subproduto cuja definição original está descrita a seguir:

O rendimento por subproduto é baseado na seguinte estequiometria:



Como não se conhece a quantidade de nutrientes consumido e a de outros produtos formados, considerou-se que:

$$Nutr. = Outros$$

Desta forma temos:

$$ART = Etanol + CO_2 + Glicerol + \text{Ácidos} + Células + ART_{RES}$$

Dividindo ambos os lados da equação por massa de etanol (Etanol), temos:

$$\frac{ART}{Etanol} = \frac{Etanol}{Etanol} + \frac{CO_2}{Etanol} + \frac{Glicerol}{Etanol} + \frac{\text{Ácidos}}{Etanol} + \frac{Células}{Etanol} + \frac{ART_{RES}}{Etanol}$$

Para facilitar, as relações das massas de subprodutos pela massa de etanol foram substituídas por um prefixo K, como mostra a equação abaixo.

$$\frac{ART}{Etanol} = 1 + KCO_2 + KG + KAc + KL + KA \quad (1)$$

Por definição, rendimento de um processo com bioconversão é definido como sendo a relação da massa de produto obtido e substrato consumido, vinculado com o fator estequiométrico, desta forma, o rendimento fermentativo da fermentação alcoólica é definido como sendo:

$$Rend. Ferm. = \frac{Etanol \times 100}{ART \times 0,511} \quad (2)$$

Invertemos ambos os termos da equação (1), temos:

$$\frac{Etanol}{ART} = \frac{1}{1+KCO_2+KG+KAc+KL+KA} \quad (3)$$

Considerando a relação estequiométrica entre a massa de dióxido de carbono e etanol produzida, temos:

$$KCO_2 = \frac{Massa \ de \ CO_2 \ Prod}{Massa \ de \ etanol \ Prod} = \frac{88}{92} = 0,9565 \quad (4)$$

Substituindo o valor de KCO2 na equação (3), tem-se:

$$\frac{Etanol}{ART} = \frac{1}{1+0,9596+KG+KAc+KL+KA} \quad (5)$$

Se multiplicarmos ambos os termos da equação (5) por 100 e dividirmos por 0,511 temos:

$$\frac{Etanol \times 100}{ART \times 0,511} = \frac{100}{0,511 \times (1,9596+KG+KAc+KL+KA)} \quad (6)$$

O primeiro termo da equação (6) é exatamente aquele definido como rendimento fermentativo na equação (2). Por definição, se um dos termos da equação é rendimento fermentativo, o outro termo também tem que ser rendimento fermentativo. Assim, a equação (5) fica:

$$Rend. Ferm. = \frac{100}{0,511 \times (1,9596+KG+KAc+KL+KA)} \quad (7)$$

A equação (7) corresponde à definição original de rendimento fermentativo por subproduto, a qual somente pode ser definida como rendimento por ser igual a definição de rendimento fermentativo para fermentação alcoólica (equação (2)).

No caso das produções de subprodutos forem iguais a zero, e somente etanol e dióxido de carbono forem produzidos, o valor de rendimento fermentativo será:

$$Rend. Ferm. = \frac{100}{0,511 \times 1,9596} = 100\% \quad (8)$$

A equação (8) válida a definição do rendimento por subproduto, cujo resultado deve ser 100%, quando somente etanol e dióxido de carbono são produzidos.

Originalmente, como comentado anteriormente, o rendimento por subproduto foi desenvolvido para os processos de fermentação contínua. Assim, para determinar os valores destes parâmetros (KG, KAc, KL, KA e KCO₂) foi utilizado o balanço global de massa como mostrado na Figura 1.

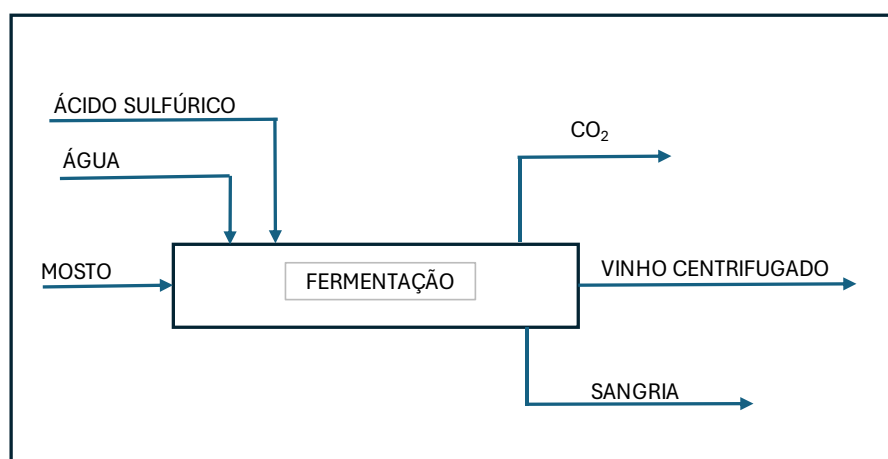


Figura 1. Balanço global de massa da fermentação

O balanço global de massa da fermentação considera as correntes de mosto, água de diluição do fermento e o ácido sulfúrico como as entradas do elemento de controle e as correntes de dióxido de carbono, vinho centrifugado e sangria de levedura, quando existir) as saídas do elemento de controle, sendo assim, pode ser utilizado tanto para processos contínuos como para processos batelada.

Pelo balanço global, pode-se determinar a massa de etanol produzido pela equação (9).

$$MA_{Et} = \frac{VC \times GL_{VC} \times \rho_{Et}}{100} \quad (9)$$

Sendo: VC – Volume de vinho centrifugado (L)

GLVC – Concentração de etanol no vinho centrifugado (%V/V)

ρ_{Et} – Densidade do etanol a 100%

Cálculo de KCO₂

Para determinar o KCO₂, que relaciona a massa de dióxido de carbono com a massa de etanol produzido, é necessário medir a massa de dióxido de carbono produzida, o que não é fácil de se fazer em escala industrial. Por este motivo, e para que a definição do próprio rendimento fermentação seja consistente, a produção de dióxido de carbono na fermentação foi determinada através da estequiometria da reação e fixada em 0,9565 g CO₂ / g Etanol.

Cálculo de KG

Considerando que a concentração de glicerol no mosto, água de diluição do fermento e ácido sulfúrico, na corrente de dióxido de carbono igual a zero e considerando o volume de sangria desprezível, tem-se que todo o glicerol é produzido na fermentação e deixa a mesma pelo vinho centrifugado, e a massa produzida é dada pela equação (10)

$$MA_{GLIC} = \frac{VC \times G_{VC}}{100} \quad (10)$$

Sendo: MAGLIC – Massa de glicerol produzido

VC – Volume de vinho centrifugado

GVC – Concentração de glicerol no vinho centrifugado

KG é definido como sendo a relação da massa de glicerol produzido pela massa de etanol produzido, como mostra a equação (11).

$$KG = \frac{MA_{GLIC}}{MA_{Et}} = \frac{\frac{VC \times G_{VC}}{100}}{\frac{VC \times GL_{VC} \times \rho_{Et}}{100}} = \frac{G_{VC}}{GL_{VC} \times \rho_{Et}} \quad (11)$$

Nota-se que para o cálculo de KG, utilizando o balanço de massa global, não é necessário a utilização de volumes mosto, vinho centrifugado e outros, sendo necessário apenas a análise de glicerol e etanol no vinho centrifugado.

Cálculo de KA

O parâmetro KA relaciona a massa de açúcares redutores totais (ART) presente no vinho centrifugado com a massa de etanol produzido. A massa de ART perdida pelo vinho é calculada pela equação (12)

$$MA_{ARTP} = \frac{VC \times ARRT_{VC}}{100} \quad (12)$$

Sendo: MAARTP – Massa de ART perdido pelo vinho centrifugado

VC – Volume de vinho centrifugado

ARRT – Concentração de açúcar redutores totais no vinho centrifugado

KA é a relação entre a massa de ART perdido na fermentação pela massa de etanol produzido, como mostra a equação (13)

$$KA = \frac{MA_{ARTP}}{MA_{Et}} = \frac{\frac{VC \times ARRT_{VC}}{100}}{\frac{VC \times GL_{VC} \times \rho_{Et}}{100}} = \frac{ARRT_{VC}}{GL_{VC} \times \rho_{Et}} \quad (13)$$

utilizar o volume de mosto, vinho centrifugado e outros.

Cálculo de KAc

O parâmetro KAc é definido como sendo a relação da massa de ácido produzido na fermentação e a massa de etanol produzido. A obtenção deste parâmetro não é tão simples, pois, tem-se ácidos entrando com o mosto, ácido sulfúrico é adicionado ao processo e durante a fermentação diferentes ácidos são produzidos. Desta forma, é necessário se fazer um balanço de ácido na planta de fermentação para se determinar a quantidade de ácido produzida e além disto, para ser correto, este balanço deve ser feito para os principais ácidos individualmente, o que torna a obtenção deste parâmetro muito dispendiosa. Para facilitar sua obtenção, geralmente se usa fazer um balanço utilizando a acidez do mosto e vinho expressa em acidez sulfúrica, o que não fornece um valor correto para este parâmetro. Talvez, limitar o balanço para ácido láctico seja uma solução, apesar de carregar um erro por desprezar os demais ácidos formados na fermentação. De toda a forma, a obtenção deste parâmetro é definida pela equação (14), independentemente do balanço utilizado para obter a massa de ácido produzida no processo.

$$KAc = \frac{MAAC}{MAEt} = \frac{MAAC}{\frac{VC \times GLVC \times \rho_{Et}}{100}} \quad (14)$$

Sendo: MAAC – Massa de ácido produzida na fermentação

VC – Volume de vinho centrifugado

GLVC – Concentração de etanol no vinho centrifugado

ρ_{Et} - Densidade do etanol a 100%

O parâmetro KAc carrega consigo um erro devido a complexidade de se obter com precisão a quantidade de ácido gerada durante o processo fermentativo.

Cálculo de KL

O parâmetro KL é definido como sendo a relação entre a massa de célula produzida e a massa de etanol produzido. A forma de obtenção deste parâmetro segue o mesmo procedimento utilizado para a determinação de KG e KA conforma a equação (14).

$$MA_X = \frac{VC \times X_{VC} \times 0,3}{100} \quad (14)$$

Sendo: MAX – Massa de produzida na fermentação

VC – Volume de vinho centrifugado

XVC – Concentração de células no vinho centrifugado (%V/V)

0,3 – Fator de conversão de volume úmido de célula para massa seca

Desta forma a equação (15) define a forma de obtenção de KL

$$KL = \frac{\frac{VC \times X_{VC} \times 0,3}{100}}{\frac{VC \times GLVC \times \rho_{Et}}{100}} = \frac{X_{VC} \times 0,3}{GLVC \times \rho_{Et}} \quad (15)$$

A obtenção deste parâmetro se torna mais difícil quando nesta unidade se sangra levedura para secagem ou venda de creme. Para estas unidades, a equação (15) não é válida e será necessário determinar a vazão de sangria e a de vinho centrifugado.

Em alguns casos, se despreza a massa de células sangradas no cálculo das células produzidas. Isto não deve ser feito, pois, distorce os valores de rendimento fermentativo. As células mesmo que sangradas, consumiram açúcares para serem produzidas e devem ser utilizadas no rendimento fermentativo.

Além disto, não se leva em consideração as células que morreram e sofreram autólise ao longo do processo, o que leva a um erro na determinação deste parâmetro e, portanto, no valor do rendimento fermentativo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pelo exposto, observa-se que, dos cinco parâmetros utilizados na determinação do rendimento fermentativo por subprodutos (KCO_2 , KG, KA, KAc e KL), três apresentam limitações relevantes quanto à sua obtenção. Além das limitações analíticas associadas à determinação desses parâmetros, alguns termos do modelo não representam diretamente as quantidades fisiológicas que pretendem descrever, podendo introduzir desvios sistemáticos no valor calculado. Esse fato coloca em dúvida a capacidade desse índice de representar, de forma fidedigna, o desempenho do processo fermentativo. Embora, na maioria dos casos, forneça resultados dentro de uma faixa considerada plausível e com baixa variabilidade, sua utilização como indicador de desempenho deve ser feita com cautela.