

MODELAGEM MATEMÁTICA DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA DE HIDROLISADO DE MANDIOCA

Henri Aboutboul*
Willibaldo Schmidell*
Antônio Bonomi**

* Profs. do Departamento de Engenharia Química - EPUSP
** Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT)

1. INTRODUÇÃO

Uma avaliação, por mais superficial que seja, dos acontecimentos mais importantes em nosso país nos últimos dez anos, não pode deixar de incluir as modificações surgidas no plano energético. Sem dúvida alguma, temas como energia alternativa e fontes renováveis de energia, passaram a comparecer com assiduidade nos veículos de informação e no dia-a-dia de boa parcela da população. Em paralelo, viu-se a comunidade científica levada a investir cada vez mais esforços, para desenvolver tecnologia neste campo. Tal comportamento traduziu-se num aumento considerável de estudos, seja no campo tecnológico ou mesmo sócio-econômico.

Desse amplo tema, nos Laboratórios de Engenharia Bioquímica da EPUSP vem-se estudando alguns aspectos ligados à produção de etanol, substitutivo de combustíveis líquidos. Dentro desta linha de pesquisa encaixam-se temas como: produção e uso da amiloglicosidase na hidrólise de materiais amiláceos, fermentação alcoólica de matérias-primas contendo amido e modelagem e simulação da produção de etanol.

Uma análise do perfil de produção de etanol (álcool etílico), a partir da década de 70, indica a existência de uma fase praticamente estacionária até 1976 (em cerca de 600 milhões de litros/ano). A partir deste ano inicia-se uma fase crescente que se vem acentuando nos últimos anos, principalmente pela implantação do Programa Nacional do Alcool (PROÁLCOOL), levando a uma produção superior aos 10 bilhões de litros/ano em 1985.

Atualmente, o etanol produzido no Brasil, em quase toda sua totali-

dade, utiliza direta ou indiretamente cana-de-açúcar como matéria-prima. Deve-se, no entanto, considerar uma tendência crescente ao incentivo para a introdução de outras fontes de carboidratos (por exemplo: sorgo sacarino, mandioca, madeira e babaçu), que implicarão uma diversificação de enorme importância estratégica e sócio-econômica para o país.

No trabalho aqui relatado, estudamos a produção de etanol a partir de um hidrolisado (xarope de açúcares) de farinha de rapa de mandioca. A rapa de mandioca é obtida pela picagem das raízes em pedaços menores, que são então secos até atingir cerca de 10% de umidade. Estas rasas, na forma de farinha ou não, podem ser então armazenadas por longos períodos, de maneira análoga aos cereais, permitindo reduzir substancialmente a ociosidade das destilarias.

Procuramos estabelecer um estudo cinético da etapa de fermentação alcoólica. O domínio do comportamento cinético de um processo químico em geral é ferramenta de indiscutível valor para o projeto e desenvolvimento do processo. Como consequência do estudo cinético é comum estabelecer-se um modelo matemático que relacione as velocidades e variáveis do processo fermentativo. A posse de um modelo abre perspectivas interessantes no sentido de simular e otimizar o processo em várias condições de operação.

Nosso trabalho caminha nesta direção, ou seja, procuramos estabelecer, para as nossas condições experimentais, um modelo matemático que descreva o comportamento cinético de uma fermentação alcoólica descontínua.

O procedimento adotado foi estudar várias fermentações descontínuas, tendo como fonte de açúcares o hidrolisado de farinha de mandioca. Variou-se a cada ensaio a concentração inicial de açúcares redutores, através da diluição conveniente do hidrolisado, enfocando a faixa de 20 a 214 g/l de açúcares redutores. A análise dos resultados destes ensaios permitiu o estabelecimento de um modelo matemático representativo como mostraremos no item 3.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MEIO DE CULTURA

Utilizou-se como principal fonte de carbono e energia para o metabolismo da levedura, hidrolisado de farinha de mandioca, obtido através do processo de sacarificação enzimática descrito por Park e Papini (1).

O hidrolisado foi diluído conforme requerido para cada ensaio experimental. Os seguintes nutrientes foram adicionados: sulfato de amônio (4,5 g/l), fosfato diácido de sódio monohidratado (1,0 g/l), sulfato de magnésio heptahidratado (0,25 g/l), extrato de levedura (0,5 g/l).

2.2. INÓCULO

O microorganismo utilizado foi o *Saccharomyces cerevisiae* isolado do fermento prensado comercial.

2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

As amostras retiradas periodicamente durante os ensaios eram centrifugadas. A fração líquida foi usada para determinar as concentrações de açúcares redutores (2) e etanol (3), enquanto o sedimento forneceu

FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA

a concentração celular expressa em massa de matéria seca.

2.4. CONDIÇÕES DE FERMENTAÇÃO

Fermentador Biolafitte de 15 litros
volume de meio: 10 litros
temperatura: 30°C
pH: 4,5 (controlado)
frequência de agitação: 300 rpm

3. PROPOSIÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

A busca de um modelo matemático representativo dos nossos ensaios deu-se através de uma sequência de etapas. A cada etapa, novas informações foram se somando de maneira a elaborarmos ao final um conjunto de expressões (4).

De maneira genérica, o que procuramos foi estabelecer a forma e os valores dos parâmetros envolvidos nas expressões:

$$\mu = \mu(S, P) \dots\dots\dots (1)$$

$$v = v(S, P) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dS}{dt} \left(\frac{dX}{dt} \right) \dots\dots\dots (3)$$

A expressão (1) indica a relação entre a velocidade específica de crescimento celular (μ) e as concentrações de açúcares redutores (S) e etanol (P) no meio em fermentação. Analogamente a expressão (2) se refere à velocidade específica de produção de etanol (v). A expressão (3) relaciona as velocidades de consumo de açúcares redutores (dS/dt) com as velocidades de crescimento celular (dX/dt) e produção de etanol (dP/dt).

Nosso objetivo foi alcançado através de um tratamento apropriado dos resultados obtidos nessa série de oito ensaios de fermentação alcoólica descontínua, dentro de um conjunto maior de ensaios realizados. Conforme indicado na Tabela 1, estes ensaios tiveram como variável a concentração inicial de açúcares redutores, o que permitiu observar o comportamento do microorganismo em vários pares de concentrações (S,P).

TABELA 1: Identificação dos ensaios de fermentação alcoólica utilizados na modelagem matemática

Ensaio	Concentração Inicial de Açúcares redutores (g/l)
1	20,6
2	52,5
3	94,3
4	118,0
5	158,0
6	188,2
7	204,6
8	213,7

Ao propor um modelo matemático que represente uma fermentação alcoólica, uma preocupação inicial é a definição do tipo de inibição pelo produto (etanol) sofrida pelo microorganismo. Esta inibição pode ser estabelecida através da análise do comportamento das velocidades específicas (μ e v) para valores crescentes da concentração de etanol, quando se mantêm constante o valor da concentração de açúcar. As Figuras 1 e 2 exemplificam o proce-

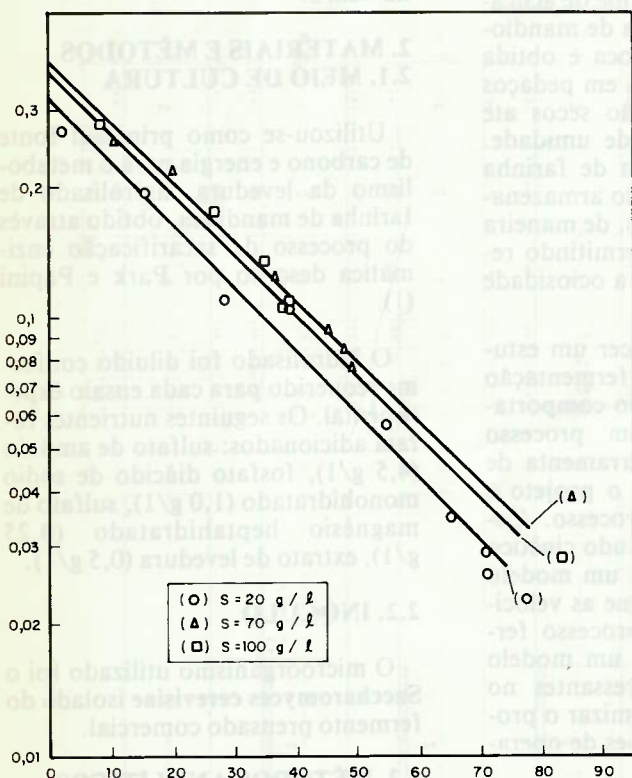


Figura 1: Relação entre a velocidade específica de crescimento (μ) e a concentração de etanol no meio (P) para concentrações fixas de açúcar redutor (S).

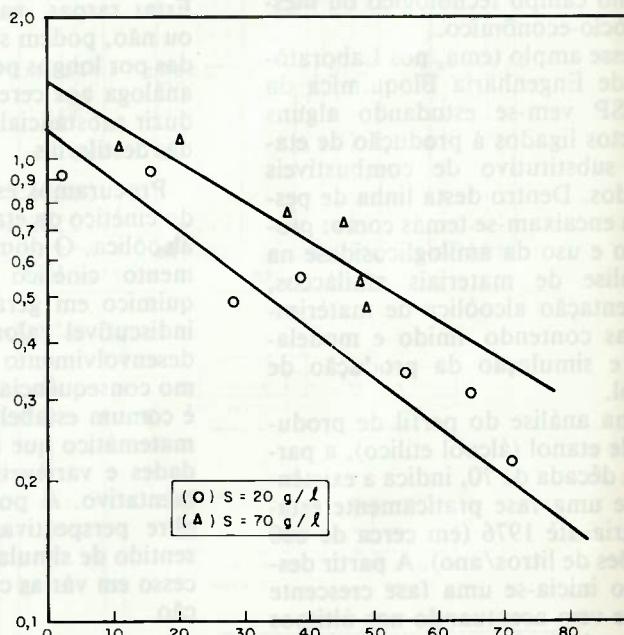


Figura 2: Relação de velocidade específica de produção (v) e a concentração de etanol no meio (P) para concentrações fixas de açúcar redutor (S).

dimento aplicado.

Pelos resultados pode-se então verificar relações exponenciais entre μ , v e P , o que também é observado por outros autores (5, 6).

Para completarmos as expressões (1) e (2) foi necessário estabelecer a influência da concentração de açúcares redutores. Como nossa intenção era incluir também o efeito inibitório do substrato, optamos pelo modelo de Monod modificado segundo Andrews (7). Dessa forma, chegou-se à seguinte proposição para as expressões do modelo:

$$\mu = \frac{v_{\max}}{k_s + S + S^2/w} \cdot \exp(-k_p \cdot P) \cdot \frac{S}{K's + S + S^2/w'} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{v_{\max}}{K's + S + S^2/w'} \cdot \exp(-k_p \cdot P) \cdot \frac{S}{K's + S + S^2/w'} \quad (2)$$

$$\frac{dS}{dt} = - \left(\frac{1}{y_{X/S}} \frac{dX}{dt} + \frac{1}{y_{P/S}} \frac{dP}{dt} \right)$$

As expressões (1) e (2) foram propostas a partir das relações observadas e já comentadas, enquanto a expressão (3) é resultado de um balanço estequiométrico, onde $y_{X/S}$ é a relação entre o aumento da concentração celular e a porção de açúcar utilizada para este fim, sendo $y_{P/S}$ o fator estequiométrico da conversão de glicose em etanol.

Os valores dos parâmetros presentes nestas expressões foram obtidos através dos resultados experimentais e estão apresentados na Tabela 2.

Definidos os valores dos parâmetros das expressões do modelo, e dada as condições iniciais de concentração celular, açúcares redutores e etanol, é possível efetuar-se uma integração numérica destas equações diferenciais lembrando que:

$$\mu = \frac{1}{a} \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

$$v = \frac{1}{x} \frac{dP}{dt} \quad (5)$$

Tal integração, feita através de computador digital, permite calcular, a intervalos de tempo escolhidos, os valores de concentração X , S e P ao longo do tempo de fermentação para qualquer ensaio. O programa de computação utilizado para as integrações, foi elaborado tomando-se por base as subrotinas descritas por FRANKS (8), utilizando o método de Runge-Kutta de 4.^a ordem.

4. Avaliação do Ajuste do Modelo

Como etapa subsequente à definição do modelo matemático, temos a avaliação do ajuste obtido em relação aos valores experimentais. Não é nosso objetivo neste artigo apre-

Tabela 2: Valores dos parâmetros definidos para o modelo matemático da fermentação alcoólica.

Parâmetro	Valor	Unidade
$v_{\max}$	0,46	h^{-1}
K_p	0,033	$1/g$
K_s	5,6	g/l
w	620	g/l
$v'_{\max}$	2,3	h^{-1}
K'_p	0,024	$1/g$
K'_s	9,6	g/l
w'	480	g/l
$Y_{X/S}$	0,20	$g \text{ célula}/g \text{ glicose}$
$Y_{P/S}$	0,51	$g \text{ etanol}/g \text{ glicose}$

Figura 3: Variação da concentração celular - x (O), da concentração de açúcares redutores - s (□) e da concentração de etanol - P () em função do tempo de fermentação - t . Ensaio So - 150. As curvas traçadas referem-se ao processo matemático.

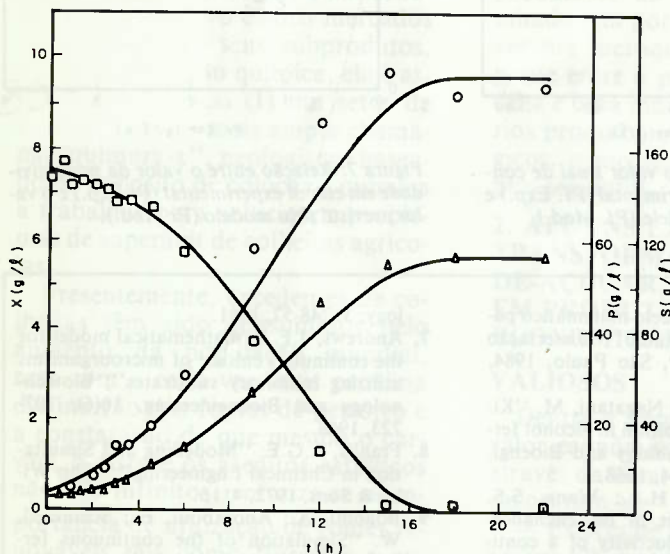
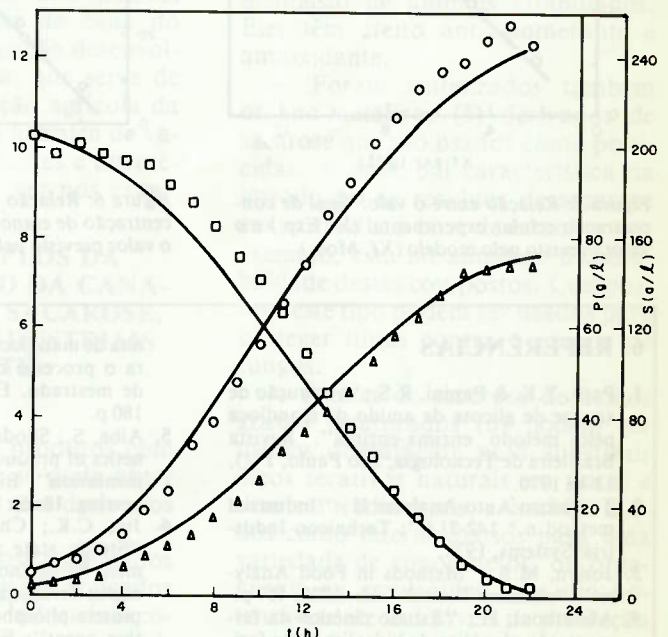


Figura 4: Variação da concentração celular - X (O), da concentração de açúcares redutores - S (□) e da concentração de etanol - P () em função do tempo de fermentação - t . Ensaio So-204. As curvas traçadas referem-se ao modelo matemático.



sentar todos os resultados obtidos (o conjunto total constou de doze ensaios), inclusive por limitações de espaço. Como exemplo dos ajustes obtidos apresentamos as figuras 3 e 4. Nestas figuras as curvas traçadas referem-se ao comportamento previsto através da integração das equações do modelo.

Desta forma ilustramos a correspondência entre os valores obtidos experimentalmente e os previstos pelo nosso modelo, ao longo do tempo de fermentação de um determinado ensaio. Uma outra forma de avaliarmos a representatividade do modelo se refere à previsão dos valores finais do processo.

Sem dúvida, em termos de dados para projeto de um sistema descontínuo, a previsão de valores finais do processo são de fundamental importância. Neste sentido procurou-se comparar os resultados finais obtidos para os ensaios e os previstos através da simulação do modelo.

Para ilustrarmos este procedimento de avaliação, escolhemos os valores de concentração celular final

(Xf), concentração de etanol final (Pf) e de produtividade alcóolica do processo (definida como a quantidade de etanol produzido por unidade de volume de reator na unidade de tempo - Pr).

As figuras 5, 6 e 7 indicam as correlações obtidas entre valores experimentais (exp) e previstos pelo modelo (mod). As equações referentes às correlações lineares obtidas indicam um bom ajuste para estas grandezas:

$$X_{fmod} = -0,23 + 0,97 X_{fexp} \quad (r = 0,991)$$

$$P_{fmod} = -3,87 + 1,06 P_{fexp} \quad (r = 0,996)$$

$$P_{rmod} = -0,02 + 0,91 P_{rexp} \quad (r = 0,980)$$

Deve ser ressaltado que as previsões indicadas nas Figuras 5, 6 e 7 referem-se a todo o intervalo de concentrações iniciais de açúcares

redutores, significando um ajuste em condições experimentais bastante diversas.

5. CONCLUSÕES

A posse de um modelo representativo de condições experimentais permite um grande número de comparações e verificações que não abordamos aqui, mas que foram realizados (4).

A partir disto, é possível verificar a representatividade deste modelo em condições experimentais diferentes das que utilizamos, como por exemplo outras matérias-primas ou sistemas diversos de fermentação. Para o caso do sistema contínuo, mostramos em trabalho anterior (9), como a simulação através de um modelo matemático delimita melhor a faixa de condições para o estudo experimental.

Gostaríamos de frisar, finalmente, a importância da relação entre a utilização satisfatória dos instrumentos de modelagem e simulação, e a verificação experimental da validade de suas conclusões.

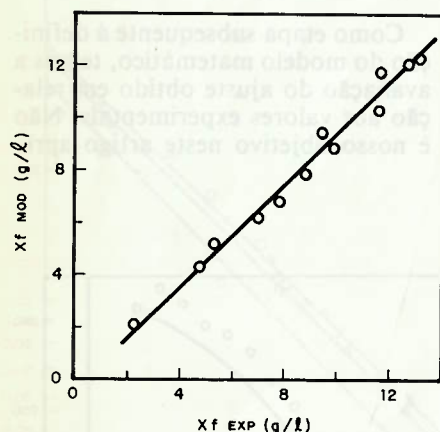


Figura 5: Relação entre o valor final de concentração celular experimental (Xf Exp.) e o valor previsto pelo modelo (Xf Mod.).

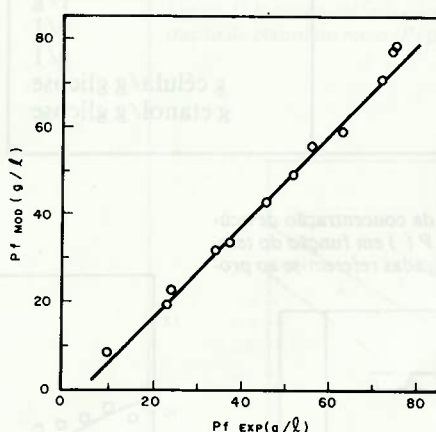


Figura 6: Relação entre o valor final de concentração de etanol experimental (Pf Exp.) e o valor previsto pelo modelo (Pf Mod.).

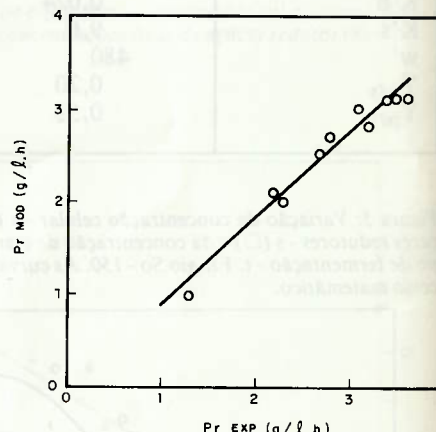


Figura 7: Relação entre o valor da produtividade em etanol experimental (Pr Exp.) e o valor previsto pelo modelo (Pr Mod.).

6. REFERÊNCIAS

1. Park, Y.K. & Papini, R.S.; "Produção de xarope de glicose de amido de mandioca pelo método enzima-enzima". Revista Brasileira de Tecnologia; São Paulo, 1 (1), 13-16 1970.
2. Technicon Auto-Analyser II - "Industrial method n.º 142-71A"; Technicon Industrial Systems, 1972.
3. Joslyn, M.A. "Methods in Food Analysis"; Academic Press 2.ª ed., 1970, 457 p.
4. Aboutboul, H.; "Estudo cinético da fermentação alcóolica de hidrolisado de fari-

nha de mandioca - modelo matemático para o processo descontínuo"; Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 1984, 180 p.

5. Aiba, S.; Shoda, M.; Nagatani, M. "Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation"; Biotechnology and Bioengineering, 10 (6): 845-864, 1968.
6. Jin, C.K.; Chiang, H.L.; Wang, S.S. "Steady state analysis of the enhancement in ethanol productivity of a continuous fermentation process employing a protein-phospholipid complex as a protecting agent"; Enzyme Microbial Techno-

logy; 3: 248-57, 1981.

7. Andrews, J.F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates"; Biotechnology and Bioengineering, 10(6): 707-723, 1968.
8. Franks, R.G.E. "Modelling and Simulation in Chemical Engineering", John Wiley & Sons, 1972, 411p.
9. Bonomi, A.; Aboutboul, H.; Schmidell, W. "Simulation of the continuous fermentation of manioc hydrolysate". Biotechnology and Bioengineering Symposium, 11: 333-57, 1981.