



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
E AGRÍCOLA

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DE CALDOS DE FERMENTAÇÃO

Denis Cantú Lozano
Engenheiro Químico

Tese de Mestrado apresentado à Faculdade de
Engenharia de Alimentos e Agrícola para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
de Alimentos

Aos meus queridos pais
Miguel e Concepción e irmãos
Alejandro e Tayde
com eterna gratidão e carinho.

À

minha esposa *Balbina* e

meu filho *Denisinho*

com todo meu amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

O autor deseja agradecer

À Profa.Dra. Iracema de Oliveira Moraes pela sua eficiente orientação e o constante apoio moral, na realização do trabalho e pela sua amizade.

Ao Conselho Nacional de Ciencia y Tecnologia, México, pela bolsa de estudo fornecida.

À Universidad Veracruzana, México, pelo apoio fornecido na minha formação.

À Asociación Nacional de Universidades e Institutos de Enseñanza Superior, México, pela ajuda econômica.

De uma maneira muito especial aos Professores

Dr. Carlos Alberto Gasparetto pela sua orientação na parte de reologia do presente trabalho e pela sua amizade.

Dr. Herberth G. Wirth, fonte de consulta e sempre acessível, obrigado.

Dr. Anandha M. Rao, Prof. Associado do Institute of Food Science of Cornell University pelos seus valiosos conselhos e indicações no trabalho e pela sua amizade.

Dr. Theo Guenter Kieckbusch pelas sugestões e respostas fornecidas.

À Dow Corning do Brasil Ltda. através de sua Supervisora de Controle de Qualidade, Sra. Rosana M. Angelo dos Santos pela doação dos fluidos de calibração de óleo de silicone.

Mestre Geraldo José Formaggio e Carlos Augusto de O. Carmargo pelas atenções e amizade.

Aos técnicos:

José Antonio Quirino, Maria Isabel Rodrigues, Fátima Aparecida de Almeida e Wilson Sami Cury pelas atenções no Laboratório, e aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para realização deste trabalho.

INDICE

	Página
NOTAÇÃO PRINCIPAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE QUADROS	viii
RESUMO	xi
SUMMARY	xii
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1. Classificação dos fluidos	02
2.1.1. Fundamentos básicos	02
2.1.2. Fluidos Newtonianos	04
2.1.3. Fluidos Não-Newtonianos	05
2.1.3.1. Classificação dos fluidos não-Newtonianos	05
a) Não-Newtonianos independentes no tempo	05
1) Plástico de Bingham	05
2) Pseudoplástico	06
3) Viscoelástico	07
b) Não-Newtonianos dependentes do tempo	08
2.2. Agitação de fluidos Newtonianos e Não Newtonianos	08
2.3. Reologia de caldos de fermentação	12
3. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1. Equipamentos	29
3.1.1. Fermentações em frascos agitados com 3 aletas	29
3.1.2. Fermentação em escala de laboratório	29

	Página
3.1.3. Medição de viscosidade	30
3.1.4. Equipamento complementar	30
3.2. Fermentação com leveduras	30
3.2.1. Meios de cultura usados e condições	30
3.2.2. Microrganismo usado	31
3.2.3. Marcha da fermentação	31
3.2.3.1. Etapa de frascos agitados	31
3.2.3.2. Etapa de fermentador Chemap F020	31
3.2.3.3. Medição de viscosidade	32
3.3. Fermentação com fungos	33
3.3.1. Meio de cultura	33
3.3.2. Microrganismo usado	33
3.3.3. Marcha da fermentação	33
3.3.4. Medição de viscosidade	33
3.3.4.1. Calibração do viscosímetro de turbina	36
a) Teoria	36
b) Método	38
c) Faixa de operação do viscosímetro de turbina	38
3.3.5. Medição de densidade	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Da fermentação com leveduras	41
4.1.1. Da medição de viscosidade na fermentação com frascos	41
4.1.2. Do controle e medição de viscosidade na fermentação no Chemap F020	41
4.2. Da calibração do viscosímetro de turbina	45

	Página
a) Dos fluidos Newtonianos	45
b) Dos fluidos não-Newtonianos	50
c) Do cálculo de faixa de operação do viscosímetro de turbina	56
4.3. Da fermentação fúngica	59
4.3.1. Da massa seca e consumo de substrato	59
4.3.2. Das constantes reológicas e reogramas	59
a) Do índice de comportamento de escoamento (n)	64
b) Do índice de consistência (K)	64
c) Da viscosidade aparente (η_a)	64
5. CONCLUSÕES	69
5.1. Dos caldos de fermentação com leveduras <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	69
5.2. Dos caldos de fermentação com fungos <i>Aspergillus orizae</i>	69
5.3. Das propriedades reológicas dos caldos	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

NOTAÇÃO PRINCIPAL

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	DIMENSÃO
A	constante da eq. [4.4]	dina.cm s ⁿ
a	parâmetro do expoente m	-
b	parâmetro do expoente m	-
C	distância do agitador ao fundo do copo	cm
C	constante de correção do Contraves	-
C _D	coeficiente de arrasto	-
C _p	calor específico a pressão constante	kcal.kg ⁻¹ °C ⁻¹
C ₁	concentração de sólidos da suspensão	kg . m ⁻³
C ₀	concentração de sólidos original	kg . m ⁻³
c	constante para Re < 10	-
D	diâmetro	cm
d _w	diâmetro do fio de torsão	cm
F	força	dinas
"F"	fator de probabilidade de Snedecor	-
Fr	número de Froude	-
f	fator de atrito de Fanning	-
g	constante de aceleração da gravidade	cm . s ⁻²
g _c	fator de conversão (9,8067) da lei de Newton	kg _m .kg _f ⁻¹ .s ⁻²
H	distância do fundo do copo ao nível do líquido	cm
J	largura da chicana	cm
K	índice de consistência	dina.s ⁿ ,cm ⁻²
k	fator de proporcionalidade da eq. [3.6]	-
k'	fator de proporcionalidade da eq. [4.6]	cm ⁻³
L	comprimento do fio de torsão	cm
M	torque	dina.cm
M ₀	torque inicial	dina.cm
m	expoente do número de Froude	-

N	velocidade de rotação	$l\ s^{-1}$
Nu	número de Nusselt	-
n	índice de comportamento de escoamento	-
P	potência	dina.cm.s ⁻²
Po	número de potência	-
q	expoente do número de Reynolds	-
r	raio	cm
"r"	coeficiente de correlação de Pearson	-
S	passo de um agitador de hélice	cm
S _h	número de Sherwood	-
"t"	coeficiente estatístico de Student	-
T	diâmetro do copo	cm
T _c	torsão constante do fio	dina.cm ⁻²
V	velocidade linear	cm.s ⁻¹
W	altura da pá do agitador	cm
X	concentração micelar	-
Y	distância entre placas	cm
letras gregas		
α	ângulo de rotação	rad
Δ	diferença finita	-
$\dot{\gamma}$	taxa de deformação	$l\ s^{-1}$
$\dot{\gamma}_C$	taxa de deformação corrigida do Contraves	$l\ s^{-1}$
$\dot{\gamma}_N$	taxa de deformação nominal do Contraves	$l\ s^{-1}$
$\dot{\gamma}_{med.}$	taxa de deformação média	$l\ s^{-1}$
δ*	fator morfológico modificado	dina.cm
η _a	viscosidade aparente	dina.s.cm ⁻²
η _c	viscosidade de Casson	dina.s.cm ⁻²
η _p	viscosidade plástica	dina.s.cm ⁻²
μ	viscosidade absoluta	dina.s.cm ⁻²
μ _d	viscosidade diferencial	dina.s.cm ⁻²

μ_L	viscosidade do líquido suspenso	dina.s.cm ⁻²
μ_S	viscosidade da suspensão	dina.s.cm ⁻²
μ_r	viscosidade relativa (μ_S/μ_L)	-
ν	viscosidade cinemática	cm ² .s ⁻¹
ρ	densidade do líquido	g.cm ⁻³
τ	tensão de cisalhamento	dina.cm ⁻²
τ_0	tensão de cisalhamento inicial	dina.cm ⁻²
ϕ	número de potência para Re > 300	-
ϕ	fração volumétrica	-

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

CAPÍTULO 2

FIGURA 2.1	-	Formação do perfil de velocidades em regime laminar e estado estacionário para um fluido contido entre duas placas planas.	02
FIGURA 2.2	-	Curvas aritméticas de escoamento de fluidos independentes do tempo.	04
FIGURA 2.3	-	Curvas logarítmicas de escoamento de fluidos independentes do tempo.	04
FIGURA 2.4	-	Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo.	08
FIGURA 2.5a	-	Características geométricas de tamanho e forma.	10
FIGURA 2.5b	-	Descrição gráfica do passo (s) numa hélice.	10
FIGURA 2.6	-	Comportamento Newtoniano de células de levedura e esporos de <i>Lycopcodon</i> .	15
FIGURA 2.7a	-	Medidor de Viscosidade tipo Industrial.	19
FIGURA 2.7b	-	Agitador de Turbina de 6 pás Rushton.	19
FIGURA 2.8	-	Viscosímetro de Fio de Torsão.	21

- FIGURA 2.9 - Medições de viscosidade em caldos de *Penicillium chrysogenum* com diferentes viscosidades feitas com o viscosímetro escala industrial 22
- FIGURA 2.10 - Medições de viscosidade em caldos de *Penicillium chrysogenum* com diferentes concentrações de sólidos, feitos com o viscosímetro de Fio de Torsão. 22
- CAPÍTULO 3
- FIGURA 3.1 - Sistema de medição das viscosidades com o viscosímetro de Cannon-Fenske e temperatura controlada. 32
- FIGURA 3.2a - Dimensão do agitador de turbina e do "spindle" Nº 4 do Brookfield usado como o eixo do agitador. 34
- FIGURA 3.2b - Dimensão do tamanho e forma do copo da amostra no viscosímetro de turbina. 34
- FIGURA 3.2c - Viscosímetro de Turbina com controle de temperatura. 35
- CAPÍTULO 4
- FIGURA 4.1 - Curvas de crescimento e consumo de substrato versus tempo de fermentação no fermentador Chemap F020. 42

- FIGURA 4.2 - Comportamento Newtoniano dos caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae*. 43
- FIGURA 4.3 - Variação da viscosidade relativa (μ_r) versus Tempo de fermentação. 44
- FIGURA 4.4 - Curva de calibração do viscosímetro de Turbina para $Re < 10$. 47
- FIGURA 4.5 - Curva da dependência do Po em função de Re no intervalo de $0,010 \leq Re \leq 1300$ do viscosímetro de turbina. 48
- FIGURA 4.6 - Gráfico que compara o Torque versus velocidade de agitação do viscosímetro de Turbina com a tensão de cisalhamento versus taxa de deformação do contraves. 53
- FIGURA 4.7 - Distribuição da Taxa de deformação com a velocidade de rotação do agitador no viscosímetro de Turbina. 56
- FIGURA 4.8 - Taxa de operação do viscosímetro de Turbina. 58
- FIGURA 4.9 - Variação da Massa seca, Consumo de substrato (glicose) e viscosidade aparente (η_a) versus tempo de fermentação dos caldos de fermentação com *Aspergillus oryzae*. 61

- FIGURA 4.10 - Linearização dos valores de τ versus $\dot{\gamma}$ dos caldos fúngicos com o modelo de Ostwald-de Waele. 63
- FIGURA 4.11 - Reogramas dos caldos de fermentação fúngica. 64
- FIGURA 4.12 - Variação dos índices de consistência e escoamento dos caldos versus tempo de fermentação. 66
- FIGURA 4.13 - Linearização dos valores de τ versus $\dot{\gamma}$ dos caldos fúngicos com o modelo de Casson. 68
- FIGURA 4.14 - Variação da tensão inicial (τ_0) e a concentração de biomassa no transcurso da fermentação. 69

ÍNDICE DE QUADROS

	Página
CAPÍTULO 2	
QUADRO 2.1. - Correlações de Engenharia dependentes da Reologia na Fermentação	16
QUADRO 2.2. - Dimensões do viscosímetro de Turbina (sistemas 1 a 4 turbina padrão de 6 lâminas, sistema 5 Haake "Messeinrichtung" FL10)	26
QUADRO 2.3. - Valores das constantes c e k para os sistemas de medição	27
CAPÍTULO 3	
QUADRO 3.1. - Propriedades físicas dos fluidos de calibração	39
CAPÍTULO 4	
QUADRO 4.1. - Resultados das viscosidades com <i>Saccharomyces cerevisiae</i> na planta piloto Chemap F020	45
QUADRO 4.2. - Dados experimentais da Figura 4.4. para $Re < 10$	46
QUADRO 4.3. - Dados experimentais da Figura 4.5, para $Re > 10$	49
QUADRO 4.4. - Dados experimentais de CMC 1 % com o viscosímetro de Turbina, a 25°C	54

QUADRO 4.13 - Resultados das propriedades reológicas dos caldos de fermentação e os fatores estatísticos respectivos.

67

RESUMO

Foram estudadas as propriedades reológicas de caldos de fermentação de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) e fungos (*Aspergillus oryzae*).

No caso de fermentação com leveduras, foi utilizada a equação de:

$$\text{Vand: } \mu_s = \mu_L [1 + 2,5 \phi + 7,25 \phi^2]$$

e eq. de Einstein: $\mu_s = \mu_L [1 + 2,5 \phi]$

para calcular a viscosidade da suspensão (μ_s) de partículas quase esféricas (leveduras) em função da fração volumétrica (ϕ) no meio de cultura que tem viscosidade μ_L .

Para as fermentações com fungos, utilizou-se um agitador tipo turbina Rushton de 6 pás de 3,5 cm de diâmetro acoplado a um instrumento Brookfield LVT-Synchro-Lectric como medidor de Torque, com um copo de diâmetro de 7,0 cm.

A calibração do viscosímetro de turbina foi feita com soluções padronizadas de óleo de silicone Dow Corning e de acordo com o método utilizado por Metz et alii (1979).

Para determinar o índice de comportamento do escoamento (n), e o índice de consistência (K) dos caldos fúngicos, foram usadas as correlações obtidas na calibração: $\dot{\gamma} = 38,4154 N e \tau = 0,0730 M$, aplicando o modelo de Ostwald-de Waele ou Lei da Potência $\tau = K \cdot \dot{\gamma}$.

Os caldos de fermentação com leveduras apresentaram comportamento Newtoniano.

Os resultados com fungos mostram que a viscosidade aparente (η_a) aumentou com o tempo de fermentação, o índice de comportamento do escoamento (n), que no início da fermentação apresentava características Newtonianas ia depois diminuindo, chegando a um valor mínimo o que significa máxima pseudoplasticidade, para no final tender novamente a um comportamento Newtoniano. A consistência (K) apresentou comportamento inverso ao (n), ou seja aumentando até um valor máximo para 36 horas de fermentação e tendo depois uma pequena queda no final da fermentação.

SUMMARY

An experimental research work was carried out to study some rheological properties of fermentation broths with yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) and mould (*Aspergillus orizae*).

For the yeast fermentation broths the equations by:

$$\text{Vand: } \mu_s = \mu_L [1 + 2,5 \phi + 7,25 \phi^2]$$

and Einstein: $\mu_s = \mu_L [1 + 2,5 \phi]$

in order to obtain the viscosity (μ_s) of nearly spherical particles (yeast) as a function of the volumetric fraction (ϕ) in the culture medium which has a viscosity μ_L .

The fungic fermentation were measured in a 7,0 cm diameter cup, with a 6 blades and 3,5 cm diameter Rushton turbine impeller coupled to a Brookfield-LVT-Synchro-Lectric instrument that provided the torque measurements.

Calibration of the turbine viscometer was made with standard solutions of Dow Corning silicone oil according to the method presented by Metz et alii (1979).

Both the flow behaviour index n and the consistency index K were calculated with the correlations obtained during the calibration procedure: $\dot{\gamma} = 38,4154 \text{ N}$ and $\tau = 0,0730 \text{ M}$ by applying the Ostwald-de Waele model.

The fermentation broths with yeast showed a Newtonian behaviour.

The fungic broths showed an apparent viscosity (η_a) increasing with the time, the flow behaviour index initially Newtonian decreased to a minimum which means a maximum pseudoplasticity and finally returning to a Newtonian behaviour. The consistency index showed an opposite behaviour increasing to a Maximum up to 36 hours and then decreasing slightly.

1. INTRODUÇÃO

Conhecer o comportamento reológico dos caldos durante a fermentação é fundamental, pois em todos os casos, as mudanças das características reológicas dos fluidos variam, principalmente, em função da concentração de seus componentes, de sua temperatura e, em certas fermentações (fúngicas, por exemplo), em função da tensão de cisalhamento (agitação e/ou aeração) a que estão submetidas. A concentração celular ou biomassa dos caldos durante o processo fermentativo, no início é reduzida (fase lag), depois sofre um incremento (fase exponencial) até chegar a um máximo e manter-se constante, por um período (fase estacionária) para, no final ter um decréscimo (fase de morte); a temperatura, geralmente é mantida constante e é específica, conforme o tipo de microrganismo (temperatura ótima) em estudo.

O microrganismo consome os nutrientes dissolvidos no meio de cultura e no caso de aeróbios, os convertem em biomassa com maior rendimento; se não existir uma transferência de massa e uma transferência de calor eficientes, que em 90 % dos casos ocorre, devido à falta de mistura e/ou agitação (transferência de movimento) vai-se ter um crescimento deficiente do microrganismo com reflexos na reologia do caldo.

De acordo com o tipo de microrganismo, o crescimento celular pode ser moderado, com células pequenas e uniformes, como leveduras e bactérias, que apresentam comportamento Newtoniano e este comportamento pode ser determinado com um viscosímetro comercial, tipo cilindros concêntricos, de cone e prato ou de capilar, também em caso de suspensões de sólidos simples, esféricos por exemplo, através de correlações feitas em função da fração volumétrica, equação de Einstein, equação de Vand. Porém, se o crescimento ocorre numa forma drástica e com partículas grandes e heterogêneas, como é o caso das fermentações fúngicas, o comportamento é invariavelmente não-Newtoniano e devido ao crescimento filamentoso (Bongenaar et alii, 1973) as características reológicas acusam grandes erros ao se tentar determiná-las com viscosímetros ou reômetros existentes.

O objetivo do presente trabalho, foi determinar as propriedades reológicas (K , índice de consistência e n , índice de comportamento de escoamento) de caldos durante a fermentação, median

te o emprego de viscosímetros, correlações e de um agitador tipo turbina de 6 pás, acoplado a viscosímetro Brookfield LVT como mediador de torque.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Classificação dos Fluidos

2.1.1. Fundamentos Básicos

Consideraremos duas placas paralelas de área $A \text{ cm}^2$ separadas a uma distância $Y \text{ cm}$, entre elas encontra-se um fluido de viscosidade μ Poise. Se é aplicada uma força F dinas na placa superior esta vai-se deslocar a uma velocidade $V \text{ cm.s}^{-1}$, a magnitude desta força, assumindo condições de escoamento laminar será proporcional à viscosidade μ do fluido, à razão V/Y e à superfície A (Fig. 2.1).

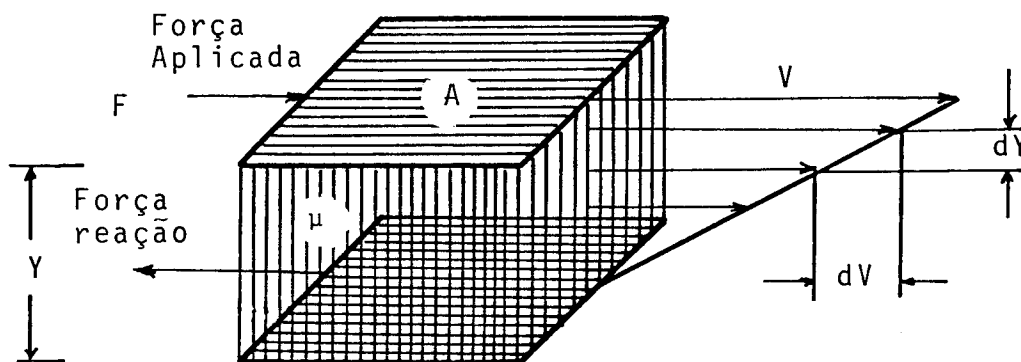


Figura 2.1.

A relação F/A é chamada de Tensão de cisalhamento (τ):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad [\text{dinas.cm}^{-2}]$$

A relação V/Y é chamada de Taxa de deformação ou Taxa de cisalhamento:

$$D = \dot{\gamma} = \frac{V}{Y} \quad |1 \text{ s}^{-1}|$$

A força de cisalhamento é proporcional a Taxa de deformação e a viscosidade:

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot \mu$$

E a viscosidade será:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

A figura 2.1 mostra a distribuição de velocidades dos dois planos que é uma linha reta.

De acordo com a geometria do sistema, não é sempre assim e sob uma consideração da diferencial, temos:

$$D = \frac{dV}{dY} \quad \text{ou} \quad \frac{dV}{dr} = \dot{\gamma}$$

para o caso de escoamento dentro de um tubo, ou:

$$D = -r \frac{d}{dr} = \dot{\gamma}$$

para o fluxo entre dois cilindros concêntricos, um dos quais está girando (fluxo Couette) que é o caso dos viscosímetros de cilindros concêntricos.

Generalizando, para um fluido Newtoniano, sob condições laminares:

$$\tau = \mu \dot{\gamma}$$

ou Lei de Newton.

[2.1]

2.1.2. Fluidos Newtonianos

Definição e Representação

Segundo Metzner, (1956) (26) fluidos Newtonianos: são aqueles que exibem uma proporcionalidade direta entre a tensão de cisalhamento (τ) e a Taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) numa região de escoamento laminar, onde a viscosidade do fluido (μ) é o fator de proporcionalidade. Num gráfico de coordenadas aritméticas de τ versus $\dot{\gamma}$ a curva do escoamento vai ser uma linha reta, cuja inclinação é a viscosidade (μ) e passa pelo origem (Fig. 2.2) e em coordenadas logarítmicas a viscosidade (μ) é a intersecção para $\dot{\gamma} = 1$, (Fig.2.3).

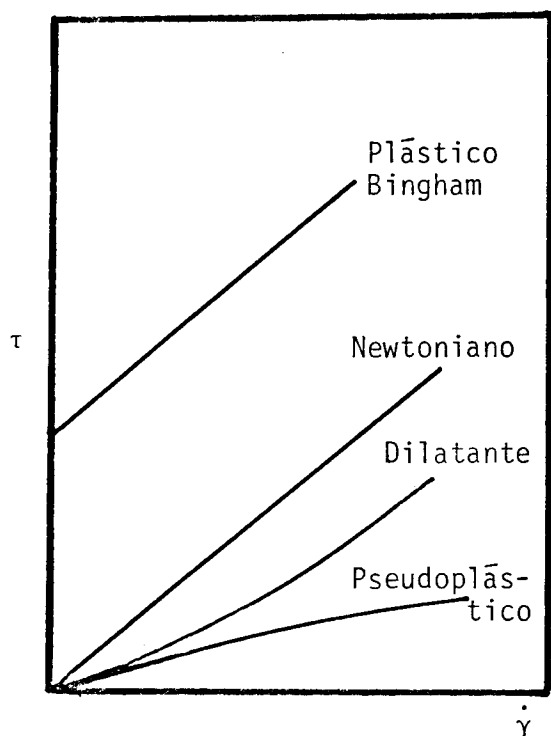


Figura 2.2

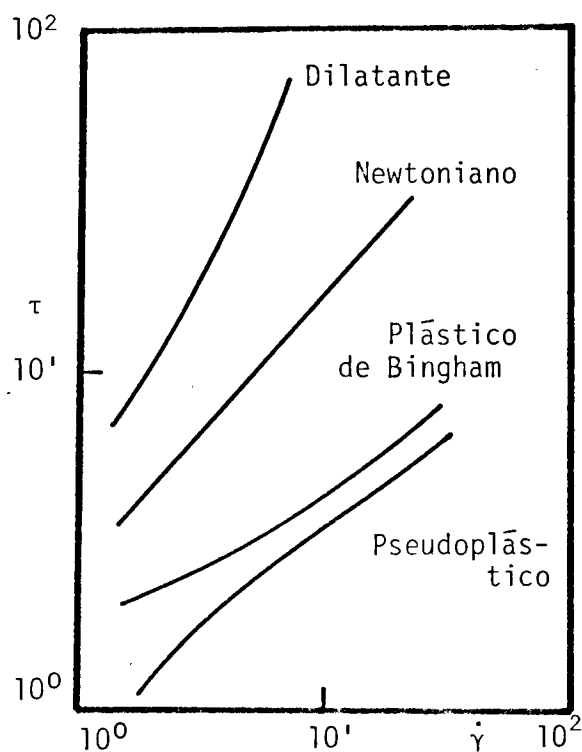


Figura 2.3

Fig.2.2 - Curvas aritméticas de escoamento de fluidos independentes do tempo.

Fig.2.3 - Curvas logarítmicas de escoamento de fluidos independentes do tempo.

Pertencem a este tipo de fluidos, todos os gases, soluções (verdadeiras) de baixo peso molecular (não polímeros) e a dissipação de energia viscosa, em todos eles, é devido à colisão das moléculas pequenas.

2.1.3. Fluidos Não-Newtonianos

O estudo do escoamento não-Newtoniano constitui uma parte (1) da Reologia, ciência do escoamento e deformação da matéria. Por definição o termo não-Newtoniano compreende todos os materiais que não obedecem à proporcionalidade direta entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação descrita pela lei de Newton.

São geralmente não-Newtonianos os fluidos obtidos pela dissolução de materiais poliméricos de alto peso molecular exceto quando são extremamente diluídos.

Da mesma forma as suspensões de sólidos em líquidos caracterizam seu comportamento não-Newtoniano com o incremento da concentração de sólidos, sendo particularmente não-Newtonianos quando o sólido tende a inchar-se, crescer, dissolver-se, ou de alguma forma associar-se com a fase líquida. É também o caso dos caldos de fermentação fúngica, na fase de crescimento e autólise, respectivamente.

As propriedades das partículas coloidais são importantes na determinação do comportamento reológico do fluido.

2.1.3.1. Classificação de fluidos não-Newtonianos

O comportamento não-Newtoniano é mais frequentemente encontrado a taxas de deformação intermediárias. A altas ou baixas taxas de deformação muitos fluidos não-Newtonianos aproximam-se do comportamento Newtoniano. Os sistemas não-Newtonianos são divididos em três grandes categorias:

a) Não-Newtonianos Independentes do Tempo ou duração do cisalhamento. Os seguintes três materiais estão dentro desta categoria:

- 1) Plástico de Bingham ou fluido Plástico. Como se observa na figura 2.2 é o mais simples dos não-Newtonianos pois só difere dos fluidos Newtonianos na relação linear de τ versus $\dot{\gamma}$ que não passa pelo origem das coordenadas. Uma determinada tensão inicial (τ_0) de cisalhamento é necessária para escoar.

A equação da curva de escoamento é dada por:

$$\tau - \tau_0 = \eta_p \dot{\gamma} \quad [2.2]$$

onde: η_p é o coeficiente de rigidez ou viscosidade plástica, que representa a inclinação da curva de escoamento num gráfico de coordenadas aritméticas; em coordenadas logarítmicas a curva de escoamento é assintótica para τ_0 a baixas taxas de cisalhamento e a altas, a inclinação aproxima-se da unidade (Fig. 2.3).

O fluido contém uma estrutura tridimensional, de rigidez suficientemente grande para resistir τ_0 , quando esta é vencida, a estrutura rompe-se e o fluido obedece a relação de τ versus $\dot{\gamma}$, linearmente como um material Newtoniano.

A viscosidade é definida por:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$$

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_a = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \eta_p$$

- 2) Fluidos Pseudoplásticos. É a mais importante categoria dos fluidos não-Newtonianos. Em coordenadas aritméticas, a curva de escoamento é côncava-descendente (Fig. 2.2). Em coordenadas logarítmicas (Fig. 2.3) exibem uma curva de escoamento cuja inclinação está entre 0 e 1,0. Para qualquer região da curva, pode ser definida pela equação:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad [2.3]$$

onde $n < 1$.

Para os pseudoplásticos, a viscosidade é definida por

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K \dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = K (\dot{\gamma})^{n-1}$$

Tanto para o Bingham, como para o pseudoplástico a viscosidade decresce com o aumento da taxa de deformação (ver fig.2.2 e fig. 2.3), por isso sempre que a viscosidade denominada aparente (η_a) destes fluidos é reportada é necessário esclarecer a que taxa de deformação foi medida.

Entre estes fluidos constituem exemplos materiais poliméricos de dissoluções como acetato de celulose, tintas, maionese, polpa de papel, etc.

Para pequenos intervalos de tensão de cisalhamento e taxa de deformação utiliza-se o termo viscosidade diferencial obtida pelo coeficiente angular num gráfico aritmético de τ versus $\dot{\gamma}$, onde:

$$\mu_d = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}$$

- 3) Fluidos Dilatantes. O comportamento reológico destes fluidos é oposto ao dos pseudoplásticos (Fig. 2.2 e Fig. 2.3) a viscosidade aparente aumenta com o incremento da taxa de deformação.

Metzner (26) cita que Osborne Reynolds em 1888, assumiu que estes fluidos em repouso, estão constituídos de pacotes de partículas densas, e os espaços vazios são pequenos sendo o líquido presente suficiente para encher esses vazios. O movimento ou deformação a baixas taxas requer pequenas tensões de cisalhamento servindo o líquido como lubrificante. Um incremento da taxa de deformação provocará uma ruptura do pacote, tal, que o líquido presente será insuficiente para fazer as partículas escoarem precisando de maiores tensões de cisalhamento com relação à taxa de deformação. Este é o caso de soluções de alto conteúdo de sólidos como soluções aquosas de amido, silicato de potássio e goma arábica.

- 4) Fluidos Viscoelásticos. São aqueles fluidos com propriedades viscosas elásticas. Num sólido puramente elástico, a tensão correspondente a uma dada elongação é independente do tempo, no entanto num fluido viscoelástico a tensão é gradualmente reduzida. Ao contrário dos fluidos puramente viscoso, os viscoelásticos escoam quando sujeitos a uma tensão, mas parte de sua deformação é recuperada quando se remove a tensão.

b) Fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo. São aqueles para os quais a tensão de cisalhamento (τ), a uma dada taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e temperatura, não é constante, ou seja, a viscosidade aparente aumenta ou diminui com o tempo de cisalhamento. São chamados de Reopéticos e Tixotrópicos respectivamente. Quando um fluido reopético ou tixotrópico é submetido a uma variação de taxa de deformação ele oferece uma histerese (Fig. 2.4).

Segundo Metzner (26) a explicação do fenômeno é associada com as mesmas causas de pseudoplasticidade e dilatância, com a diferença de que o alinhamento ou ruptura das massas aglomeradas é instantâneo, porém, existindo a possibilidade de ter respostas variáveis com relação ao tempo, relacionando-os tanto a reopexia como à tixotropia.

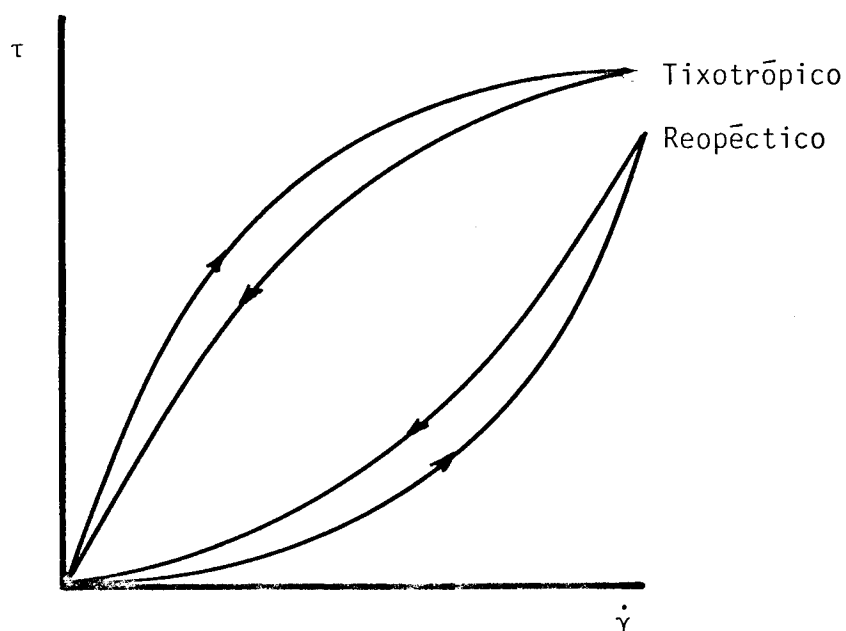


Figura 2.4. - Curvas de escoamento para fluidos dependentes do tempo.

2.2. Agitação de Fluidos Newtonianos e Não-Newtonianos

O uso do viscosímetro de turbina é um caso da teoria de agitação num tanque sem chicanas, cujos aspectos básicos são a seguir apresentados.

A agitação é uma operação complexa e de grande aplicação na indústria, juntamente com a mistura. Delas depende o sucesso do

processo onde são aplicadas. Agitação é um movimento induzido, geralmente circular, a um material, diferentemente da mistura que é a distribuição de um material em outro, os quais estavam inicialmente separados (24).

Um sistema de agitação está constituído principalmente de um tanque geralmente encamisado para controlar a temperatura, um agitador acoplado a um motor de velocidade variável e um medidor de torque.

Conforme o tipo de correntes que geram, os agitadores são divididos em dois grupos: os que geram movimentos paralelos ao eixo do agitador ou de fluxo axial e os que geram correntes tangenciais ou radiais, denominados de fluxo radial. Entre os primeiros encontram-se os tipos hélice para grandes velocidades e baixas viscosidades. Entre os últimos estão os de pás retas ou inclinadas para fluidos com partículas em suspensão e baixas velocidades, exemplo os de âncora. Outros agitadores de fluxo radial são os de turbina que são usados para um amplo intervalo de viscosidade e altas velocidades. A altas velocidades os agitadores de turbina produzem vórtice, a agitação não é eficiente, embora seja uma zona de plena turbulência, pois o líquido fica apenas circulando; isto é evitado com o uso de colunas defletoras ou chicanas ou mesmo inclinando o eixo do agitador.

Rushton et alii (1950) (33,34) utilizando diversos agitadores com diâmetros diferentes em tanques com e sem chicanas, usando líquidos Newtonianos de $1-40^3$ cP de viscosidade, largura de chicanas até 17,7 % do diâmetro do tanque, conseguiram uma faixa de número de Reynolds (Re) de 1 até 10^6 , uma faixa de potência de agitação de 0,001 até 8 H.P.

Obtiveram correlações através de números adimensionais e gráficos característicos, que são extremamente úteis para dimensionamento de agitadores através dos números adimensionais de Reynolds e de Froude, resultando no número de potência, quando as correlações geométricas são fixadas (Fig. 2.5a e Fig. 2.5b).

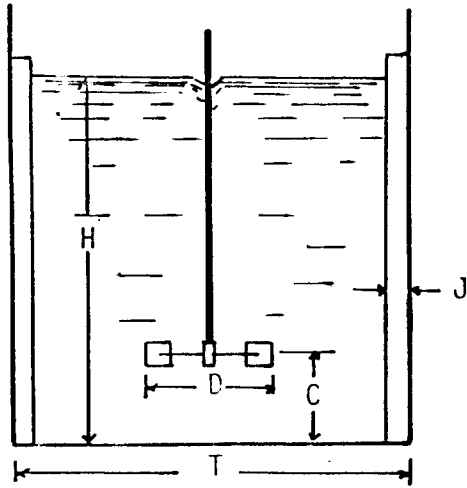


Figura 2.5a - Características geométricas de tamanho e forma.

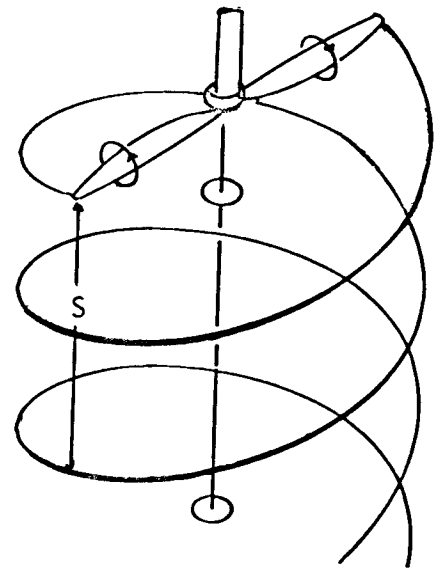


Figura 2.5b - Descrição gráfica do passo (S) numa hélice.

Temos:

$$Re = \frac{D^2 N}{\nu} = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad , \quad \text{onde:} \quad \nu = \frac{\mu}{\rho}$$

$$Fr = \frac{DN^2}{g}$$

$$Po = \frac{P}{N^3 D^5}$$

Este termo contém as características essenciais do escoamento e sua relação com Re e Fr, se as condições geométricas do fermentador são fixadas resulta:

$$Po = c(Re)^q (Fr)^m$$

Onde se o Re ou Fr são mantidos constantes cada um dos parâmetros podem ser calculados, por exemplo os autores (33) para Re constante encontraram a correlação de m:

$$m = \frac{a - \log Re}{b}$$

que varia com a relação T/D para hélices e turbinas.

O Re e o Fr tem um papel importante no caso de Vórtice. Uma maneira conveniente da equação $Po = c(Re)^q (Fr)^m$ é

$$\phi = \frac{Po}{(Fr)^m} = c(Re)^q$$

Para $Re < 300$ em tanques sem chicanas o $(Fr)^m = 1$, então:

$$\phi = Po = c(Re)^q$$

Para o caso de hélice os autores encontraram $c = 41,5$. Para qualquer tipo de agitador, na região de $Re < 10$, num gráfico de coordenadas logarítmicas de ϕ versus Re a curva é uma reta cuja inclinação q é -1, então podemos escrever:

$$\phi = Po = \frac{c}{Re}$$

É por isso que em viscosímetros de turbina, de cilindros concêntricos e de cone e prato se trabalha nesta faixa de $Re < 10$ (Ítem 3.3 4.1).

As diversas correlações encontradas pelos estudiosos do assunto servem de base aos trabalhos desenvolvidos por diferentes autores.

Metzner e Otto (1957) (22) concluíram, no seu trabalho de predição de consumo de potência em fluidos não-Newtonianos que a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) ao redor do agitador é diretamente proporcional à velocidade do agitador (N). A correlação obtida por eles para fluidos pseudoplásticos foi:

$$\dot{\gamma} = 13 N$$

Mais tarde Calderbank e Moo-Young (7) utilizando uma ampla variedade de agitadores, sendo a relação de T/D variada de 1,5 até 3,0, para fluidos pseudoplásticos e Bingham obtiveram:

$$\dot{\gamma} = 10 N$$

Para fluidos dilatantes notaram certa dependência com a relação geométrica T/D, descrita pela seguinte correlação:

$$\dot{\gamma} = 38 N (D/T)^{0,5}$$

Ambas correlações são utilizadas na indústria para a predição de consumo de potência num tanque agitado.

Foresti e Liu (19) (1959) agitando fluidos newtonianos e pseudoplásticos na região laminar ($Re < 10$) introduziram um Re modificado (Re_m) o qual considera as propriedades do fluido, além da viscosidade e densidade; a consistência (K) e o índice de comportamento de escoamento (n); a velocidade e dimensões do agitador, e as dimensões do tanque; num gráfico em coordenadas logarítmicas de:

$$Re_m = \frac{D^2 N^{2-n} \rho}{K} \left(\frac{H}{C} \right)^n \frac{D}{D+T}, \text{ versus } Po:$$

$$Po = \frac{P}{\rho D^5 N^3}, \text{ para vários tipos de agitadores, acharam}$$

os valores médios da constante c, da equação: $Po = \frac{c}{Re_m}$.

Para silicone Dow Corning 200, $c = 160$; para solução aquosa de CMC (carboximetil celulose de sódio) 10 % peso/volume $c = 32$ e para solução aquosa de poli-isobutileno 5 % peso/volume $c = 8,6$.

2.3. Reologia de Caldos de Fermentação

Karow et alii (20) em 1953 encontraram dificuldades trabalhando com caldos de *Penicillium chrysogenum* e *Streptomyces griseus* na produção de antibióticos. Isso ocorreu na transferência de oxigênio por fermentação contínua, devido a existência de aglomerados celulares tipo miceliares que mostraram comportamento não-Newtoniano.

Bowers (1955) (4) estudando a mecânica de formação de bolhas em fermentações aeróbicas, também em produção de antibiótico, observou que o crescimento miceliar durante a fermentação é devido a união de bolhas e o micelio, acarretando uma alta viscosidade no caldo de fermentação, cuja viscosidade é dependente da taxa de deformação aplicada (comportamento não-Newtoniano). Próximo ao ponto de entrada do gás, quando tem-se alguma deformação no caldo, a viscosidade é alta, enquanto que nos pontos distantes, o caldo adquire uma estrutura mais ou menos rígida e as bolhas são convertidas a bolhas maiores. Para estudar a agitação mecânica e medir as taxas de transferência gás-líquido utilizou suspensões de polpa de papel para simular o micelio, visto que este interfere na reação. Sem agitação a polpa de papel reduziu a taxa de transferência a um fator de 20; agitação com pás simples em conjunto com anel distribuidor de ar o efeito da polpa foi reduzido a um fator de 7 e usando uma velocidade alta do agitador com entrada de gás com um tubo aberto, o fator foi reduzido a 2.

Deindoerfer e Gaden (1955) (12) encontraram que com caldos de *Penicillium* a viscosidade aumentou para aproximadamente 200 cP, e diminuiu a taxa de transferência de oxigênio em cerca de 15 % do valor original.

Mason (1950) (23) mostrou, com respeito as suspensões de polpa de papel, que as fibras de celulose possuem propriedades totalmente diferentes daquelas de micelio e como Bowers (1955) (4), encontrou que estas suspensões dão taxas de transferência maiores que os caldos fúngicos.

Solomons e Perkins (1958) (36) trabalhando com caldos de *Aspergillus sp*, encontraram que a viscosidade ultrapassou 20.000 cP, e que a taxa de transferência de oxigênio foi uma função do Re , isto é, que a viscosidade do caldo diminui a transferência de oxigênio. Estes resultados foram conseguidos com suspensões de micélio lavadas, inibidas com azida de sódio de viscosidade 100, 1.000 e 10.000 centipoises agitados a várias velocidades.

Deindorfer e West (1960) (13) numa revisão de trabalhos sobre Propriedades reológicas em caldos de fermentação, destacaram a importância do conhecimento do comportamento reológico dos caldos nos processos de transporte de massa e calor. Dividiram em dois tipos de comportamento reológico os caldos de fermentação:

- 1) Comportamento Newtoniano para fermentações com Leveduras, Bactérias e certos tipos de culturas com microrganismos não filamentosos e não encapsulados.

Para fluidos que contêm sólidos suspensos de formas simples (por exemplo esféricas), a viscosidade da suspensão depende da concentração e do tamanho e forma de partícula. Para suspensões coloidais esta dependência é representada pela equação:

$$\mu_s = \mu_L [1 + f(J, \phi)]$$

Para suspensões diluídas de esferas, Einstein (1911) (15, 16) mostrou que $f(J, \phi)$ é igual a $2,5 \phi$. Para suspensões concentradas de esferas, Vand (1948) encontrou que para concentrações maiores que 0,25 volume/volume existe a influência da interação entre partículas esféricas, estendendo a derivação da equação de Einstein. As equações são as seguintes:

Equação de Einstein: $\mu_s = \mu_L (1 + 2,5 \phi)$

Equação de Vand: $\mu_s = \mu_L (1 + 2,5 \phi + 7,25 \phi^2)$

Deindorfer e West (13) na Figura 2.6 mostram a comparação das duas equações com dados de Eirich et alii (1936) (17) obtidos

para células de leveduras (possivelmente *Saccharomyces cerevisiae*) em água e esporos do basidiomiceto *Lycodon bovista* em Tetraclo roetano, observando que a equação de Vand ajusta-se mais para altas concentrações de células suspensas que a de Einstein.

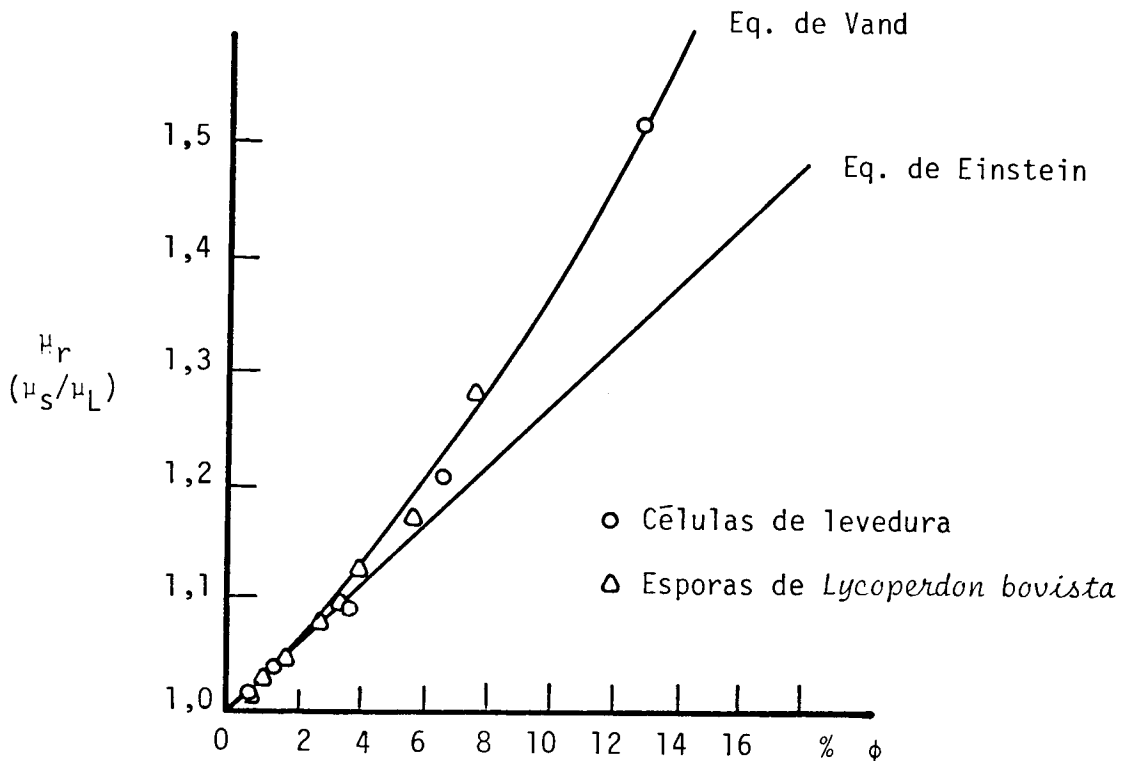


Figura 2.6. - Comportamento Newtoniano de células de levedura e esporos de *Lycoperdon*.

2) Comportamento não-Newtoniano. Este comportamento é devido a que o caldo vai adquirindo uma rigidez estrutural de rede micelar tridimensional ou uma longa cadeia unidimensional de partículas tendo algum grau de flexibilidade. Geralmente actinomicetos e fungos acarretam rigidez estrutural devido a formação de redes miceliares entretecidas.

Uma tabela elaborada pelos autores citados, mostra a influência das propriedades reológicas com correlações e números adimensionais utilizados no Projeto e Ampliação de Escala dos processos de fermentação, principalmente em operações unitárias. Escoamento em tubos, agitação, transferência de massa, transferência de calor assim como dinâmica de partículas e bolhas são todas grandemente influenciadas pelas propriedades reológicas dos caldos.

Quadro 2.1 - Correlações de Engenharia dependentes da Reologia na Fermentação.

Problemas na Engenharia	Relações empíricas			
	Grupos Adimensionais	Correlações adimensionais com outros grupos		
		Newtonianos	Plástico	Não-Newtonianos
Escoamento num tubo	$f = \frac{D \Delta P g_c}{2L \rho V^2}$	$\frac{D V \rho}{\mu}$	$\frac{DV\rho}{\eta p}, \frac{\rho \tau_0 D^2}{\eta p^2}$	$\frac{DnV^{2-n}}{0.1 K} \left(\frac{n}{6n+2}\right)^n$
Agitação em tanque com chicanas	$\phi = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$	$\frac{D^2 N \rho}{\mu}$	$\frac{D^2 N \rho}{\eta p}, \frac{\rho \tau_0 D^2}{\eta p^2}$	$\frac{D^2 N^{2-n}}{K} \left(\frac{n}{6n+2}\right)^n$
Arrasto em partículas	$C_D = \frac{4 \Delta \rho D g}{3 \rho V^2}$	$\frac{DV\rho}{\mu}$		
Transferência de massa	$S_h = \frac{K_L D}{D_v}$	$\frac{DV\rho}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D_v}$		
Transferência de calor	$Nu = \frac{hD}{k}$	$\frac{DV\rho}{\mu}, \frac{\mu C_p}{k}$		

Propõem duas linhas de pesquisa: uma o desenvolvimento do desenho adequado e correlações de ampliação de escala baseadas nas propriedades não-Newtonianas e outra é a correlação das propriedades reológicas com a concentração celular e estrutura micelar.

Deindoerfer e Gaden (1955) (12) mediram as taxas de transferência de oxigênio utilizando espécies de *Penicillium* e *Aspergillus* observando uma marcada redução enquanto a concentração micelar aumentava e o índice de consistência diminuía.

Oldshue (1960) (29) no seu trabalho sob consideração das variáveis que afetam a mistura em várias fases do processo fermentativo, apontou duas fontes de energia de mistura no fluido: mistura de agitação proveniente da circulação do fluido no tanque e a expansão do ar passando através do fermentador que acarreta movimento ao fluido.

Richards (1961) (31) resumindo vários trabalhos anteriores sobre o papel da reologia dos caldos não-Newtonianos no consumo de potência e transferência de oxigênio, reportou que a diminuição de transferência de oxigênio em caldos fúngicos é devida a mudanças na tensão inicial de cisalhamento ou ao incremento da rigidez do caldo.

Tuffile e Phino (1970) (38) trabalharam com caldos de *S. aureofaciens* e reportaram que apresentaram comportamento lei da potência.

Solomons (1971) (37) em revisão de equipamento de fermentação mencionou a importância de fazer mais estudos para a caracterização de propriedades reológicas em caldos fúngicos, os quais, segundo ele, apresentam uma aparência de angú de aveia. O sistema de copo e cilindro (viscosímetro de cilindros concêntricos) não tinha dado bons resultados até então conforme citado pelo autor, mas Brading (1970) instalou um agitador de pás a um medidor de torque a diferentes velocidades, para poder obter o K (índice de consistência) e o n (índice de escoamento) com os quais o comportamento de todos os caldos pode ser caracterizado.

Bongenaar et alii (1973) (3) desenharam um método aproximado para caracterização de propriedades reológicas em caldos de fermentação viscoso, devido a resultados insatisfatórios obtidos, em seu laboratório, com o uso de viscosímetros de cilindros concêntricos atribuídos aos seguintes problemas:

- 1) As partículas, especialmente as esféricas (pellets) são do mesmo tamanho que os espaços anulares que os destroem durante as medições.
- 2) Formação de camadas menos densas próximo à superfície dos cilindros confirmando citação de Skelland (1967) (35).
- 3) A tendência da suspensão a tornar-se não homogênea devido ao acomodamento e interação de partículas.

Nos viscosímetros de tubo requerem-se capilares de diâmetro maior para resolver o problema 1) porém volumes de amostra maiores, tornam mais graves os problemas 2) e 3).

Para resolver estes problemas os autores utilizaram um agitador de turbina de 6 pás Rushton acoplado a um medidor de torque para cada velocidade de rotação da turbina.

Para escala industrial utilizaram-se um recipiente de 3 litros e uma turbina de 10 cm de diâmetro acoplado a um motor de velocidade variável e um medidor de torque (Haake Rotovisco, Gebrüder Haake, Berlim) (ver fig. 2.7a). Para escala de laboratório, usaram um copo de 100 ml e uma turbina de 3,5 cm de diâmetro boiando num recipiente maior que contém água ou glicerol, o copo está preso ao fundo do recipiente por um fio de torsão conhecida, de tal forma que o deslocamento aplicado ao impulso da turbina é medido como o ângulo de rotação do copo flotante (fig. 2.8), o ângulo de rotação é relacionado ao torque linearmente pela seguinte equação de Metz et alii (1979) (28):

$$M = \frac{\pi}{32} d_w^4 T_c \frac{\alpha}{L}$$

Os autores fizeram medições com caldos de *Penicillium chrysogenum* de diferentes tempos de fermentação aplicando os modelos de Ostwald-de Waele (lei de potência), recomendado para descrever o comportamento dos caldos e pequenos intervalos de taxa de formação.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

e o modelo de Casson:

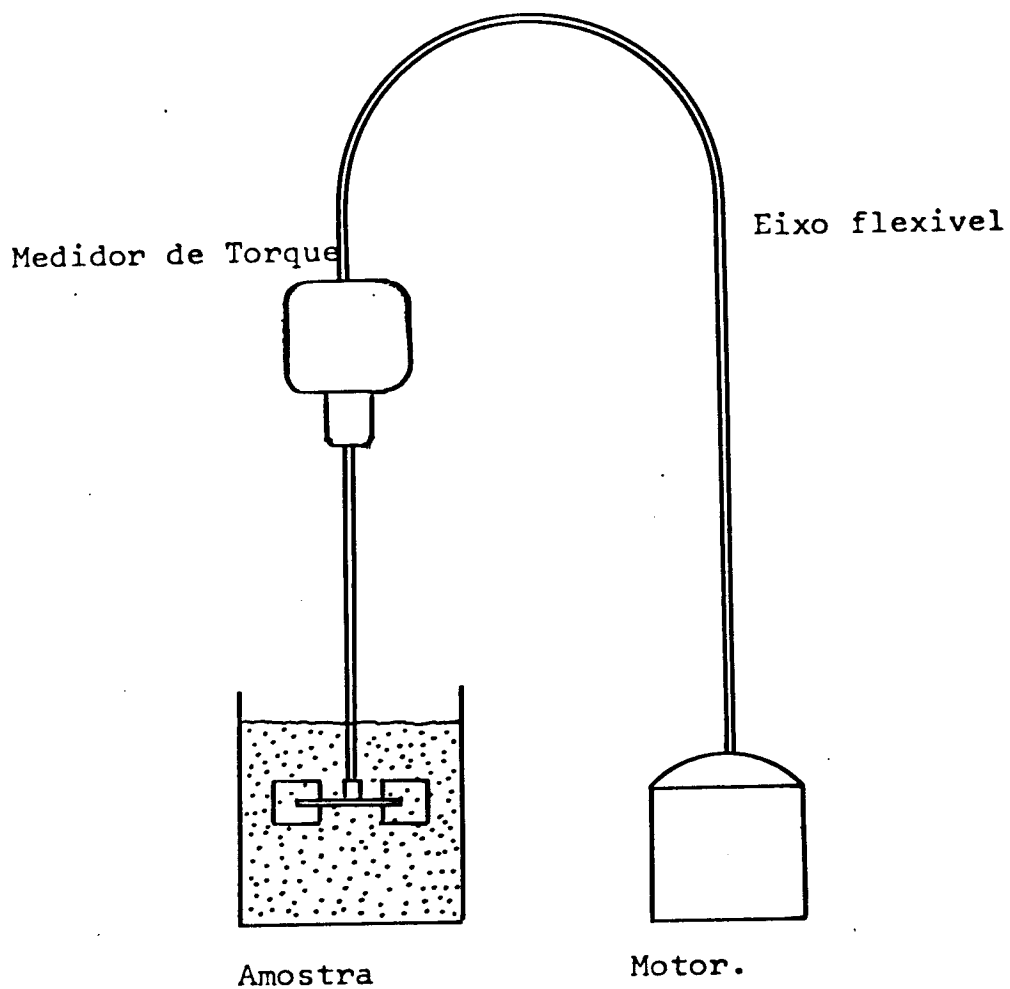


Figura 2.7a - Medidor de Viscosidade tipo Industrial.

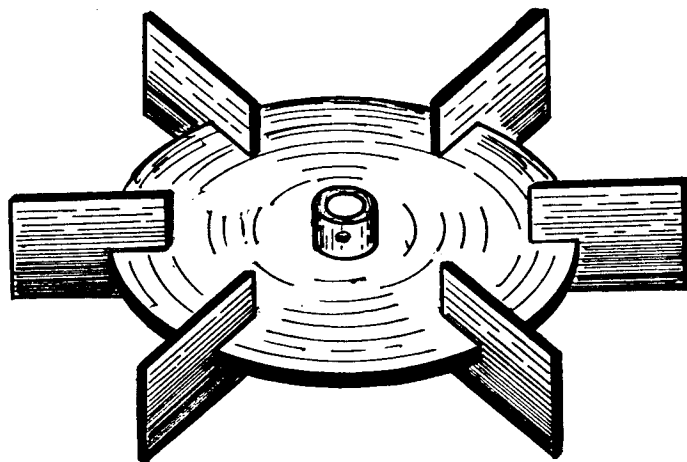


Figura 2.7b - Agitador de Turbina de 6 pás Rushton.

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}$$

em ambos os casos utilizaram a correlação da taxa de deformação média com a velocidade do agitador, obtida por Calderbank e Moo-Young (1959) (7):

$$\dot{\gamma} = 10 N \quad \text{e portanto:}$$

$$\tau = k' M, \quad \text{onde } k' \text{ é independente de } n.$$

As figuras 2.9 e 2.10 resultantes dos experimentos dos autores (3) com *Penicillium chrysogenum* nas condições relacionadas, foram utilizadas pelos mesmos para a determinação das viscosidades utilizando viscosímetros de diferentes tamanhos e aplicando os dois diferentes modelos Ostwald-de Waele e de Casson.

Roels et alii (1974) (32) publicaram um trabalho mais completo com caldos de *Penicillium sp* utilizando um viscosímetro de turbina semelhante ao utilizado por Bongenaar et alii (1973) (3) e aplicando o modelo de Casson derivaram um fator que denominaram Fator morfológico (δ^*):

$$\delta^* = M_0 X^{-2,5}$$

X: concentração miceliar, baseando-se na teoria de física dos polímeros, assumiram que as espirais miceliares e as cadeias poliméricas tem comportamento análogo. Além do modelo de Casson, interpretaram os dados em termos do modelo lei de potência e do modelo plástico de Bingham concluindo que a reologia dos caldos de *Penicillium* é adequadamente descrita com o modelo de Casson que pode ser aplicada a outros caldos de fermentação de microrganismos filamentosos, não sendo aplicável com os modelos de lei de potência e Bingham que falham para um intervalo amplo de taxa de deformação, concordando com Bongenaar et alii (1973) (3).

Para as medições da viscosidade com o viscosímetro de turbina os autores apresentaram a seguinte teoria:

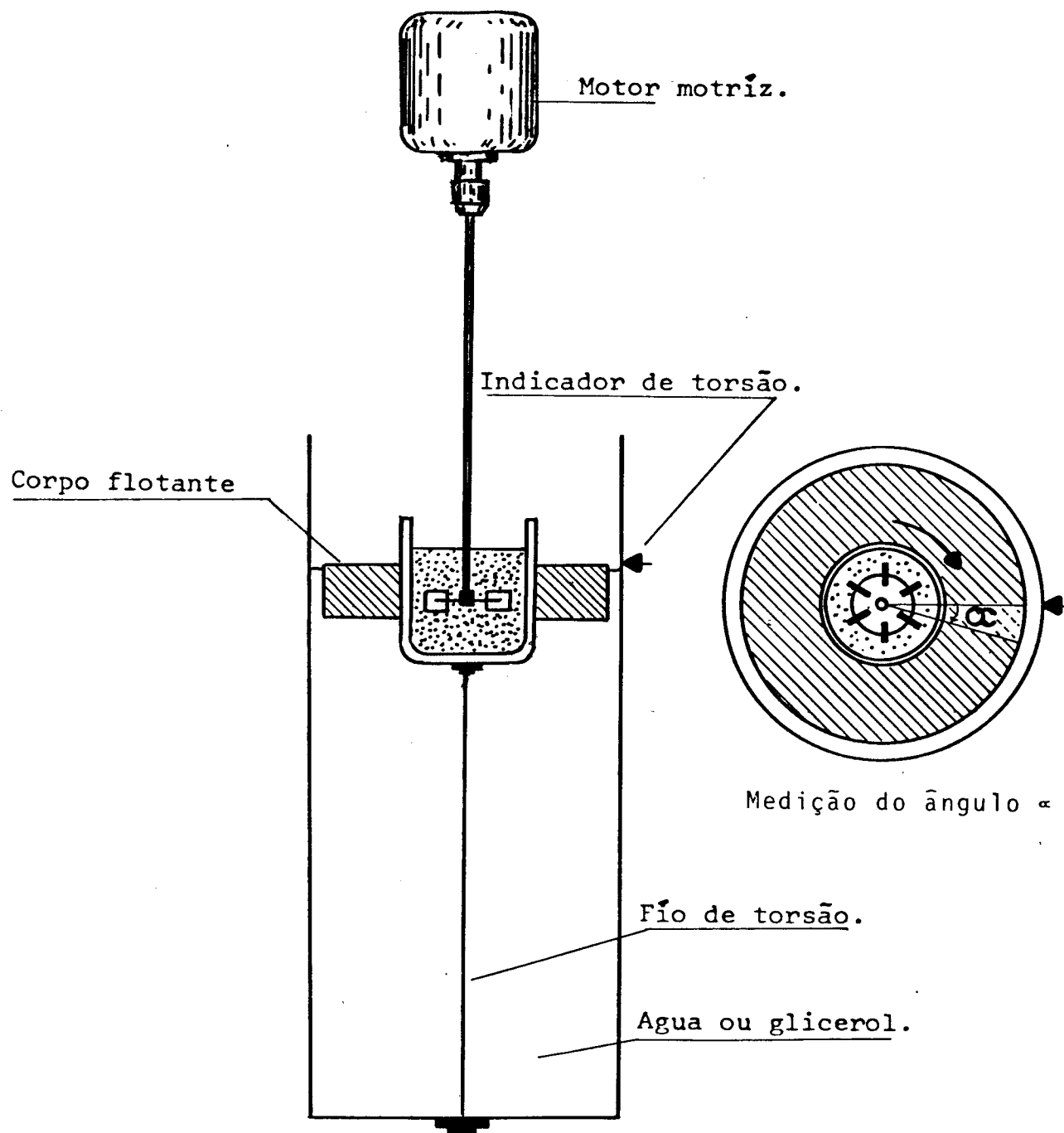


Figura 2.8 - Viscosímetro de fio de torsão.

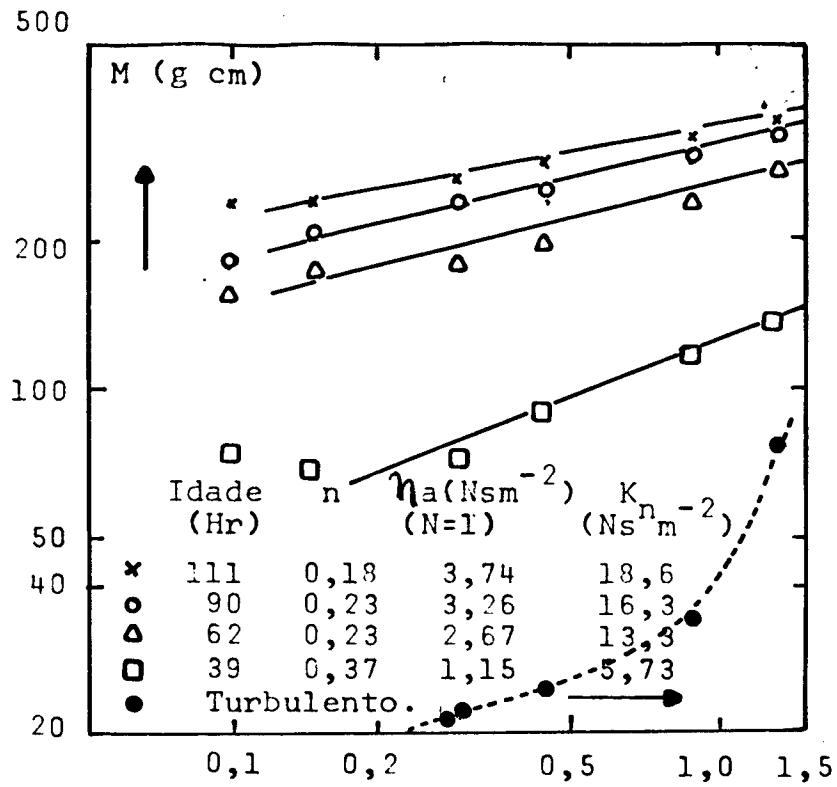


Figura 2.9 - Medições de viscosidade em caldos de *Penicillium chrysogenum* em diferentes idades, feitas com o viscosímetro de escala industrial.

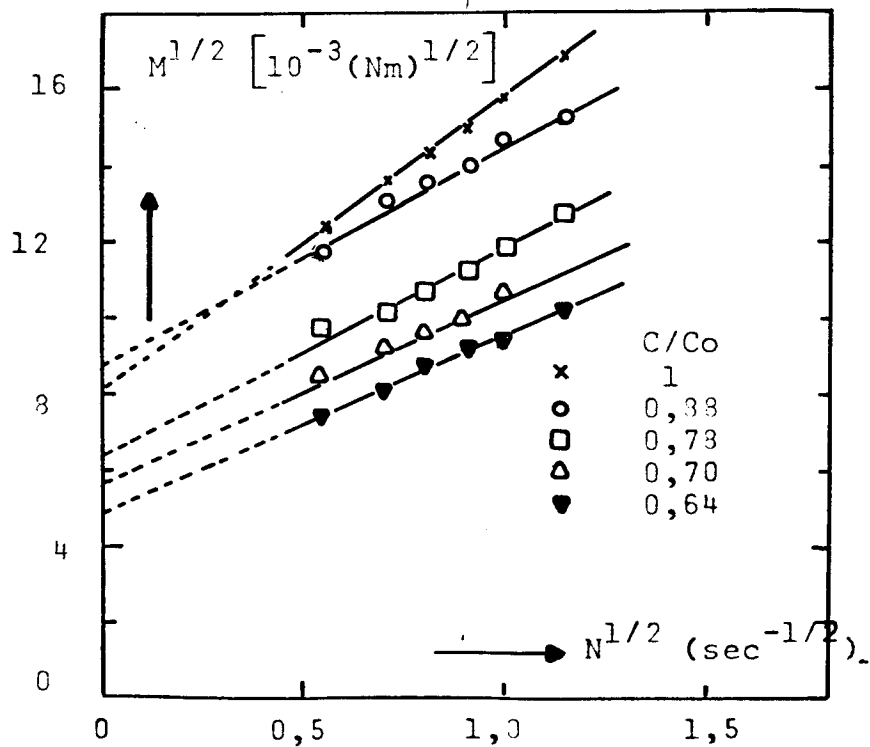


Figura 2.10 - Medições de viscosidade em caldos de *Penicillium chrysogenum* com diferentes concentrações de sólidos feitas com o viscosímetro de fio de torção.

O consumo de potência na turbina é:

$$P = P_o \rho N^3 D^5$$

na região laminar ($Re < 10$) com a correlação seguinte:

$$P_o = \frac{64}{Re}$$

para um fluido não-Newtoniano o número de Reynolds é igual a:

$$Re = \frac{\rho ND^2}{\eta_a}$$

combinando as equações anteriores:

$$P = 64 \eta_a N^2 D^3$$

e a relação entre o consumo de potência e o torque no agitador é:

$$P = 2 \pi N M$$

destas duas últimas equações temos:

$$M = \frac{64}{2\pi} \eta_a N^2 D^3$$

onde por medição de M (torque) o valor de η_a pode ser obtido em função de N. Aplicando as correlações de Calderbank e Moo-Young (7,8) e Metzner e Otto (1957) (27):

$$\dot{\gamma} = k.N$$

onde k é a razão entre a taxa de deformação e a velocidade do agitador e combinando esta equação com a definição de viscosidade:

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma}$$

obtiveram:

$$\tau = \eta_a \cdot k \cdot N = \frac{2\pi M}{64 \cdot ND^3} \cdot k \cdot N = \frac{2\pi M k}{64 D^3}$$

ou seja:

$$M = C_1 \cdot \tau$$

onde: $C_1 = \frac{64 D^3}{2 k}$

Por medição do torque, M, em função de N, e usando a correlação de $\dot{\gamma} = kN$ e $M = C_1 \cdot \tau$, o reograma $\tau = f(\dot{\gamma})$ pode ser obtido.

Leduy et alii (1974) (21) trabalhando com *Aureobasidium pullulans* (ou *Pullularia pullulans*) 2552, num meio de sacarose para produção de um polissacarídeo, utilizando dois viscosímetros rotacionais de cilindros concêntricos (Modelo 35 Fann V-6 meter e Brookfield Synchro-Lectric LVT) e aplicando o modelo lei de potência, correlacionaram duas propriedades reológicas com as fases de crescimento do microrganismo durante a fermentação e condições de pH do meio. Nos reogramas (τ versus $\dot{\gamma}$) dos caldos no início da fermentação (fase lag) com comportamento Newtoniano; no começo da fase estacionária, comportamento pseudoplástico; e algumas vezes a tendência a comportamento Newtoniano no final das fermentações. No referente ao pH ótimo para máximo crescimento, eles o detetaram com a maior tensão de cisalhamento aplicada, a uma mesma taxa de deformação. Efeitos de histerese (dependência do tempo) foram observados em quase todos os caldos de fermentação pseudoplásticos, mas não foram significativos. No caso da máxima viscosidade (25.000 cP) aparente correspondeu a uma máxima produção de polissacarídeo, tiveram um pequeno incremento nos primeiros dois dias de fermentação, depois subiu rapidamente a seu máximo valor e finalmente uma tendência a seu valor original, apresentando uma curva tipo senoidal simétrica.

As mudanças no índice de comportamento do escoamento (n) nos caldos foi inversamente proporcional a alterações na viscosidade; no início foram mais ou menos constantes ($n \approx 1,0$) no primeiro dia de fermentação, depois decresceu rapidamente a valores mínimos no terceiro dia; o valor mínimo (0,27) foi correlacionado ao pH ótimo inicial.

Estudaram também as propriedades reológicas do polissacarídeo produzido, isolado, ressuspensão a diferentes concentrações (0-2 %) em água destilada e preservado com fenil acetato mercúrico; observaram que a viscosidade aparente aumentou não linearmente com o incremento da concentração do polissacarídeo e no índice de comportamento do escoamento (n) observaram grandes desvios de 1,0 a altas concentrações de polissacarídeo.

Machon et alii (1975) (22) trabalhando com *Aspergillus niger* na produção de ácido cítrico observaram uma queda na produção devido a uma danificação no microrganismo causado pela excessiva tensão de cisalhamento resultante da alta frequência (velocidade) do agitador. O meio de fermentação contendo microrganismos filamentosos, exibiu comportamento não-Newtoniano, as propriedades reológicas, descritas através do modelo lei de Potência, 'K e n , mudaram durante a fermentação, causados pelas variações nas relações hidrodinâmicas na batelada, exemplo a frequência (velocidade) do agitador.

Blanch e Bhavaraju (1976) (2) reiteraram a importância do conhecimento das propriedades reológicas, mencionando que a ampliação de escala das fermentações com caldos que apresentam crescimento micelial torna-se difícil pela falta de um entendimento detalhado das taxas de transferência de oxigênio, dos efeitos de mistura, e das exigências de potência na agitação que por sua vez são afetadas pelas alterações nas propriedades reológicas.

Charles (1979) (9) reportou na sua revisão sobre os aspectos técnicos das propriedades reológicas de culturas microbianas o efeito dessas propriedades no curso da fermentação como no comportamento de mistura, em todas as formas de transferência massa, calor, reação microbiana e na resposta de sensores usados para a manipulação e controle, na medida e correlação significativa destas propriedades com vários fenômenos de transporte sendo de importância crítica na:

- 1) interpretação e controle de experimentos básicos,
- 2) desenvolvimento racional de procedimentos de ampliação de escala,
- 3) desenho e utilização de sistemas de controle e manejo,
- 4) interpretação das respostas dos sensores,
- 5) controle de bioprocessos em escala industrial,
- 6) desenvolvimento de métodos para aumentar o rendimento e/ou produtividade,
- 7) desenho e operação de equipamentos de recuperação.

Para a medição das propriedades reológicas recomenda o mesmo sistema usado por Bongenaar et alii (1973) (3), o viscosímetro de turbina, e sugere inclusive um procedimento semelhante ao de Roels et alii (1974) (32).

Metz et alii (1979) (28) fizeram outra revisão muito interessante e completa sobre a reologia de suspensões fúngicas.

Assim como Bongenaar et alii (1973) (3); Roels et alii (1974) (32) e Charles (1979) (9), para as medições recomenda o Viscosímetro de Turbina, a teoria proposta é semelhante à dos pesquisadores citados, mas ele apresentou cinco sistemas de medição com diferentes dimensões, conforme a tabela 2.

Quadro 2.2. - Dimensões do viscosímetro de Turbina (sistemas 1 a 4 turbina padrão de 6 lâminas, sistema 5 Haake modelo "Messeinrichtung" FL 10).

Dimensões (mm)	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema 5
D	96,0	56,8	50,0	35,0	40,0
H	20,0	11,5	20,6	9,0	60,0
W	23,3	14,3	12,5	9,0	38,5
S	74,5	42,7	33,0	26,0	-
T	146,0	93,0	75,0	70,0	146,0
T/D	1,52	1,64	1,50	2,0	3,65
v(%)	2,50	0,600	0,450	0,300	2,50

Para calcular o intervalo de operação dos diferentes sistemas de medição, basearam-se nos três limites seguintes:

- o Re tem que ser < 10
- o mínimo torque que pode ser medido
- o máximo torque que pode ser medido

Para a calibração dos sistemas usaram como fluidos Newtonianos: Glicerol, solução de polyvinilpirolidon (PVP) em água e um silicone fluido, medindo as viscosidades com um Ferranti/Shirley (MKII) de cone e prato. Como fluidos não-Newtonianos usaram soluções de carboxipolimetileno (Carbopol - 940, Goodyear) a 2 % em água e uma solução 1 % de carboximetil celulose (CMC) em água; determinando as propriedades reológicas destes, com o viscosímetro de cilindros concêntricos (Contraves, Zürich, combinação Bb) e um viscosímetro de cone e prato (Ferranti/Shirley MK).

Com os fluidos Newtonianos determinaram o valor da constante c da equação: $Po = \frac{c}{Re}$, num gráfico de coordenadas logarítmicas. Com os fluidos não-Newtonianos calcularam a constante k de proporcionalidade da taxa de deformação com a velocidade do agitador:

$$\dot{\gamma} = k.N$$

O quadro 2.3 apresenta esses valores.

Quadro 2.3. - Valores das constantes c e k para os sistemas de medição.

Sistema	c	k
1	80	15,6
2	62	14,5
3	90	20,0
4	81	3,6
5	222	37,0

Como uma validação para o sistema de turbina num gráfico log-log de M versus N para um mesmo fluido de calibração medido no sistema tem-se o mesmo coeficiente de inclinação que no reograma (τ versus $\dot{\gamma}$) medido no Contraves, por exemplo.

Brauer(1979) (5) estudaram o consumo de potência de sistemas aerados num reator agitado, devido a que em geral os caldos de fermentação, apresentam comportamento não-Newtoniano e a viscosidade de tais fluidos depende não apenas da temperatura e da concentração de vários de seus componentes, mas também da tensão de cisalhamento relacionada ao movimento do fluido. Esta relação de dependência tensão/viscosidade não é uma função geral para todos os fluidos não-Newtonianos; como o movimento do fluido varia dentro do reator e a tensão de cisalhamento, conseqüentemente, a viscosidade varia localmente. Ao estudar o consumo de potência num gráfico de Po, que ele denomina número de Newton (Ne), versus Re, com uma turbina de 6 pás planas, em tanque sem colunas defletoras obtve as seguintes regiões:

a) Regime laminar (ou viscoso)

Intervalo do Re: $0 \leq Re \leq 10$

Relação de Po - Re: $Po \sim Re^{-1}$

b) Transição de regime laminar a turbulento

Intervalo do Re: $10^1 \leq Re \leq 10^2$

Relação de Po-Re: mudando de $Po \sim Re^{-1}$ a $Po \sim Re^{-0,28}$

c) Regime turbulento

Intervalo do Re: $10^2 \leq Re \leq \infty$

Relação de Po-Re: $Po \sim Re^{-0,28}$

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Equipamentos

3.1.1. Fermentações em frascos agitados com 3 aletas

Foram efetuados em:

- Agitador de movimento excêntrico, da "New Brunswick Scientific Co. Inc.", Modelo G.53.
- Psycrotherm: agitador-incubador de mesma marca Modelo G.27, com câmara de temperatura controlada de 0 a 60°C ± 0,5°C.
- Frascos erlenmeyer de 500 ml (capacidade nominal) com 100 ml de meio de cultura.

3.1.2. Fermentações em escala de laboratório

Empregou-se um fermentador da "Fermentation Design Inc.", modelo Mini-Ferm M-100, equipado com:

- a) Vaso de fermentação em vidro Pyrex
 - altura 180 mm
 - diâmetro 83 mm
 - capacidade 57 ml/cm de altura
- b) Agitador Magnético cilíndrico com 5 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro.
- c) Controle de temperatura: aquecimento por resistência elétrica e resfriamento com água.
- d) Aeração: bomba de diafragma da "Metaframe Corp", modelo Comet 90, capacidade máxima 1 litro de ar/minuto.
- e) Rotâmetro "Fast & Tite" 0-1,5 l/min a 1 atmosfera e 21,1°C.
- f) Filtro para esterilização do ar, com leito em lã de vidro.
- g) Autoclave elétrica em alumínio, Tipo "All American Automatic Steroclave nº 25-X" da Winscosin Aluminium Foundry Co., Inc.

3.1.3. Medição de viscosidades

- Viscosímetro de Tubo Cannon-Fenske V94 50
- Viscosímetro de Brookfield modelo LVT - Syncro-Lectric
- Viscosímetro Contraves Rheomat-15, Contraves Industrial Products Ltd., Zürich
- Banho maria marca Blue M Electric Co., modelo Magni Whirl, Blue Island, Illinois, U.S.A.
- Picnômetro marca Labor com termômetro, volume 25 ml.

3.1.4. Equipamento complementar

- Potenciômetro marca pH - meter E 516 Titriskop, Metrohm Hesan, Switzerland
- Estufa a Vácuo marca Fanem Ltda, São Paulo
- Balança marca Metter P 1000, Instrumental, Zürich, Switzerland
- Balança marca Metter P 16N, Metter Instrumental A6, Zürich, Switzerland
- Filtro a Vácuo marca Filter Holder, Santonius - Membramfilter 6 mbH
- Bomba de Vácuo marca Motores Elétricos, Y3 CV Brasil, S.A., São Paulo, Brasil
- Centrífuga marca Fanem Ltda, modelo Excelsa Baby, Indústria Brasileira
- Espectrofotometro Spectronic 20 da Bausch and Lomb
- Densímetro
- Vidraria em geral.

3.2. Fermentação com Leveduras

3.2.1. Meios de cultura usados e condições:

Composição

Melaço de cana	17,6 %	peso/peso
Sais amoniacais: (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ OH, NH ₄ H ₂ PO ₄	76,0 %	peso/peso
Água		até 1.000 ml

Condições

Aeração	1 vol ar/vol meio/min
Temperatura	30 ^o (± 2 ^o C)
pH	5,0
Agitação em frascos	200 rpm

O meio foi esterilizado em autoclave a 15 psig durante 15 minutos a 121^oC, resfriado a 30^oC foi inoculado com o microrganismo em estudo.

3.2.2. Microrganismo usado

Saccharomyces cerevisiae

3.2.3. Marcha da fermentação.

Foram realizadas:

3.2.3.1. Etapa de frascos agitados

Foram utilizados frascos erlenmeyer aletados de 500 ml e 200 ml (volume nominal) contendo 20 % de meio de cultura, preparado conforme 3.2.1. Foram inoculados com 10 % de inóculo obtido através de pré-fermentação usando o mesmo meio de cultura. Foram tomadas amostras a cada hora e meia para a determinação de viscosidade (3.2.3.3).

3.2.3.2. Etapa de Fermentador Chemap F 020

Onze litros de meio de cultura com a composição citada no item 3.2.1. foram esterilizados no fermentador Chemap F 020 (volume nominal 20 l) através de vapor passando pela camisa. A temperatura de esterilização 121^oC foi mantida durante 15 minutos, após o que se realizou o resfriamento até 30^oC pela passagem de água através da camisa do fermentador.

O meio de cultura esterilizado foi inoculado com 10 % de meio pré-fermentado durante 8 horas em erlenmeyer de 2 litros.

A taxa de aeração e agitação foram de 1 vvm e 200 rpm respectivamente. A temperatura de fermentação foi mantida em 30^oC ± 2^oC. Para reduzir a espumação durante a fase exponencial de crescimento foi utilizado anti-espumante sintético.

Durante todo o processo fermentativo, a cada hora foi retirada uma amostra de 100 ml para análises de açúcar, pelo método

de Antrone (10), massa seca e viscosidade (item 3.2.3.3).

3.2.3.3. Medição de viscosidade

As amostras dos caldos de fermentação obtidas através do processo fermentativo item 3.2.3.1 foram levadas ao viscosímetro Cannon-Fenske, com a temperatura controlada a 30°C através do Banho Maria Blue M (figura 3.1).

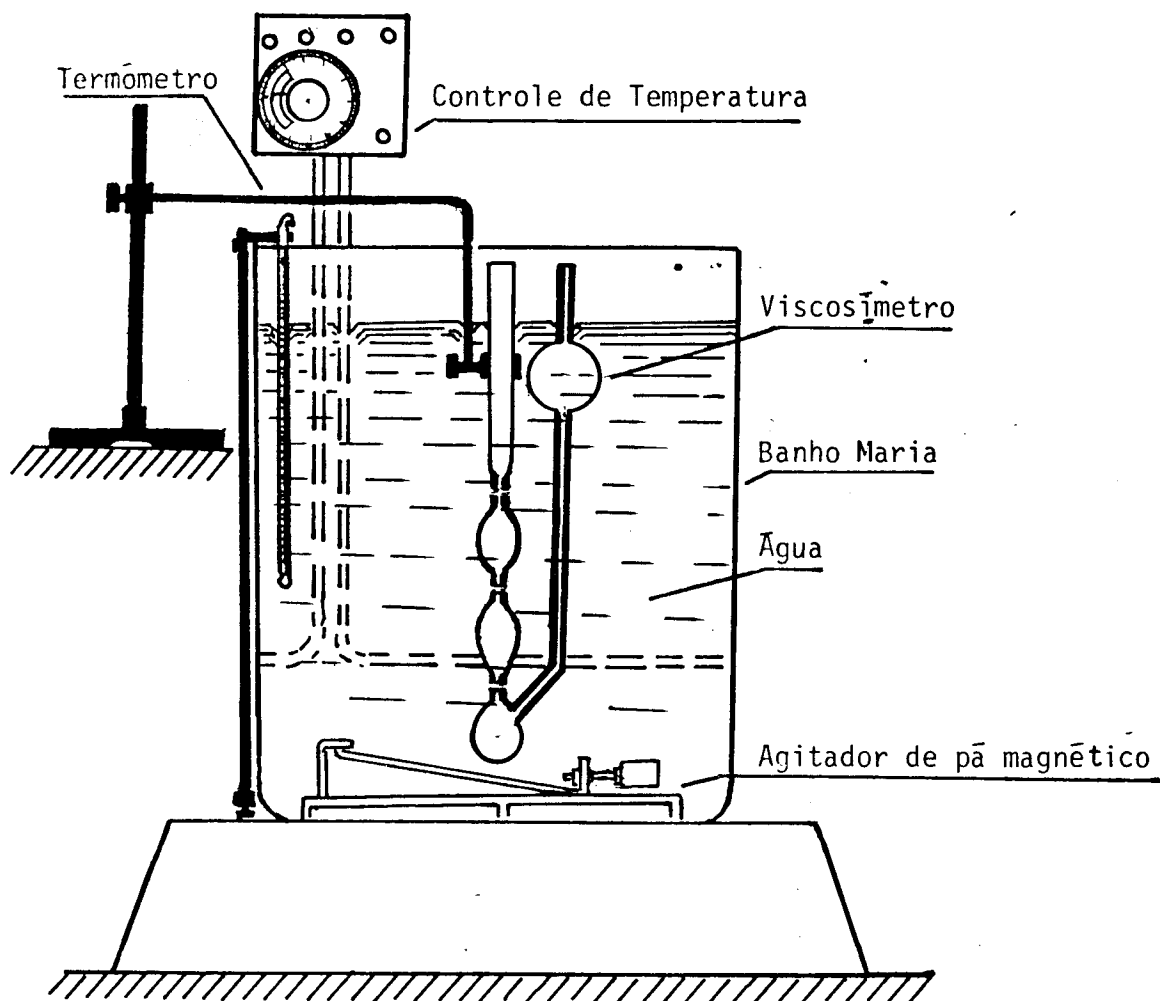


Figura 3.1 - Sistema de medição com o viscosímetro de Cannon-Fenske e temperatura controlada.

As amostras obtidas através do processo fermentativo item 3.2.3.2 foram levadas ao viscosímetro Brookfield com "spindle" 1, mantendo-se a temperatura controlada a 30°C usando Banho Maria.

3.3. Fermentação com Fungos

3.3.1. Meio de cultura (18)

Composição	g/l
Glicose	7,0
Ácido lático (neutralizado c/NH ₄ OH)	3,5
KH ₂ PO ₄	13,7
KNO ₃	2,0
MgSO ₄	1,2
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,002
MnSO ₄ H ₂ O	0,010
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,010
Água destilada	até 1.000 ml
pH	5,0

O meio de cultura foi esterilizado a 121°C, 15 minutos e resfriado a 30°C ± 2°C.

3.3.2. Microrganismo usado

Foi usado o fungo *Aspergillus orizae*.

3.3.3. Marcha da fermentação

Foram utilizados Minifermentadores M 1000 contendo 600 ml de meio de cultura estéril (item 3.3.1). Foram inoculados com 10 % de meio de cultura pré-fermentados por 12 horas. A temperatura, agitação e aeração foram respectivamente 30°C ± 2°C, 300 rpm e 1 Vvm. Foram retiradas amostras com 4, 24, 36, 54 horas de fermentação para análises de viscosidade, densidade, massa seca e glicose.

3.3.4. Medição de viscosidade

As medições de viscosidade foram feitas com um viscosímetro de Turbina o qual consistiu de um agitador de turbina de 6 pás tipo Rushton acoplado ao viscosímetro de Brookfield LVT utilizando

do como haste do agitador o "spindle" nº 4 do sistema do Brookfield cujas dimensões são mostradas nas figuras 3.2a, 3.2b e 3.2c.

A haste e o agitador foram colocados no viscosímetro Brookfield, que serviu como medidor do torque, a temperatura foi controlada por meio de um Banho Maria Blue M provido de uma pã como agitador magnético e controle de temperatura automático, além de um termômetro colocado no copo com a amostra como mostra a figura 3.2.c.

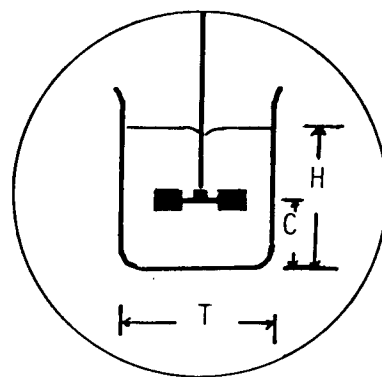
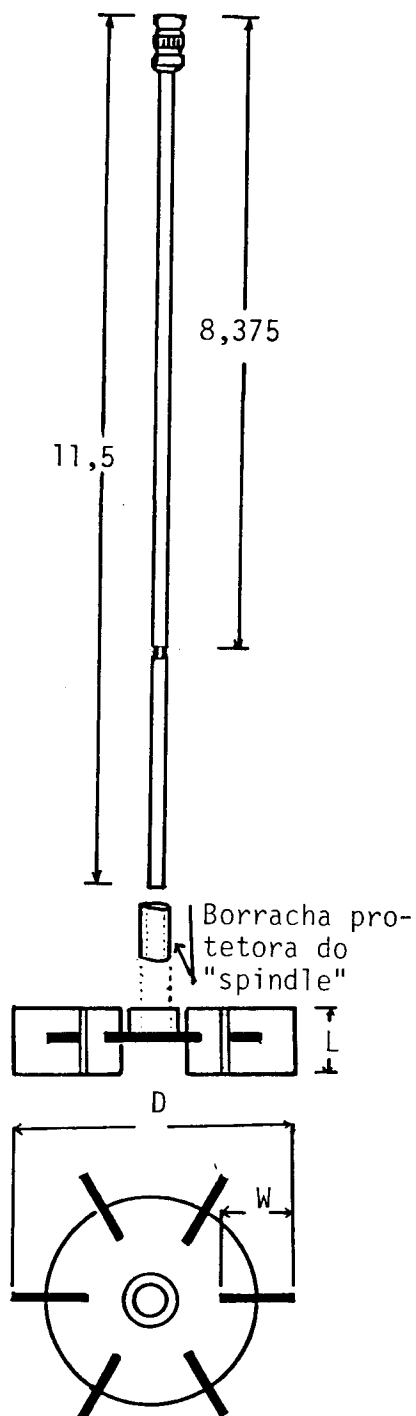


Fig.3.2.b-Dimensão do tamanho e forma do copo da amostra.

Dimensões	Relações de forma e tamanho
D=3,5 cm	T/D=2,000
W=0,9 cm	W/D=0,257
L=0,9 cm	L/D=0,257
S=2,6 cm	H/T=1,000

Figura 3.2.a - Dimensão do agitador e do "spindle" Nº 4 do Brookfield.

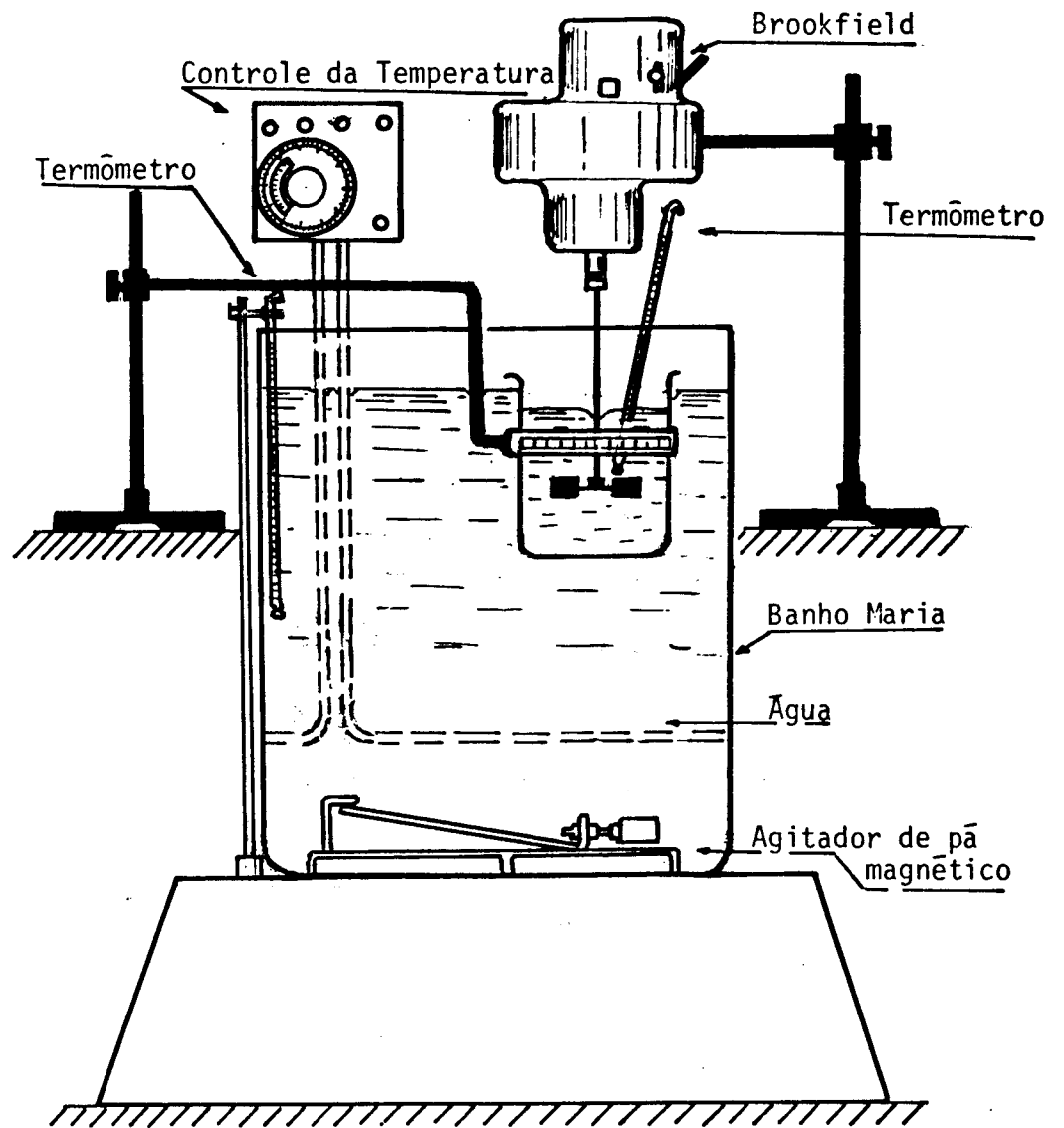


Figura 3.2.c - Viscosímetro de Turbina com controle de temperatura.

Para efetuar as leituras seguiu-se o método de Bongenaar (3):

- a) A amostra tem que ser desaerada. Isto é facilmente executado por incremento da velocidade do agitador no início da região de transição ($Re > 10$).
- b) As medições são feitas com incremento das velocidades.
- c) As medições são feitas em cada velocidade depois de ter fixado uma agitação para minimizar os efeitos da dependência do tempo.

3.3.4.1. Calibração do viscosímetro de turbina

A calibração de Viscosímetro de Agitador de Turbina foi baseada na teoria do "Consumo de Potência num Tanque Agitado sem Chicanas deflectoras", utilizando fluidos Newtonianos e não-Newtonianos de propriedades reológicas conhecidas, a uma temperatura de 25°C.

a) Teoria (Metz et alii, 1979) (28)

O consumo de Potência de um agitador pode ser escrito como:

$$P = P_o \rho N^3 D \quad [3.1]$$

Em regime laminar na faixa de $Re < 10$ num gráfico de $\log P_o$ em função de $\log Re$ para qualquer agitador é linear com declividade aproximadamente -1 conforme Rushton et alii (1950) (33,34); Então:

$$P_o = \frac{c}{Re} \quad [3.2]$$

onde: $c =$ constante (-) que depende das dimensões do agitador.

Para um fluido não-Newtoniano o número de Reynolds pode ser escrito como:

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\eta_a} \quad [3.3]$$

onde: η_a = viscosidade aparente.

O consumo de potência pode ser relacionado ao Torque no agitador pela equação:

$$P = 2 \pi N M \quad [3.4]$$

onde: M = torque.

Combinando a equação [3.4] com [3.1], [3.2] e [3.3] obtêm-se uma relação entre o torque e a velocidade do agitador:

$$M = \frac{c}{2 \pi} \eta_a N D^3 \quad [3.5]$$

Colocando um fluido Newtoniano (η_a = constante) assim por medição do momento M como uma função da velocidade do agitador N , a constante c pode ser determinada.

De acordo com Calderbank e Moo-Young (1959) (7) a Taxa de deformação média ($\dot{\gamma}_{med.}$) ao redor do agitador em regime laminar é igual a:

$$\dot{\gamma}_{med.} = k \cdot N \quad [3.6]$$

a constante k é próximo a 10. Esta relação é independente das características reológicas do fluido, e sim do sistema de medição utilizado.

E de acordo com a Lei de Newton:

$$\tau = \eta_a \cdot \dot{\gamma}_{med.} \quad [3.7]$$

E para um fluido que obedece a Lei de Potência:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad [3.8]$$

Combinando as equações [3.6], [3.7] e [3.8] obtêm-se:

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} = K (k N)^{n-1} \quad [3.9]$$

Usando um fluido não-Newtoniano Lei de Potência de comportamento reológico conhecido, η_a pode ser calculada da equação [3.5], e quando o torque M é medido como uma função da velocidade do agitador N, então k pode ser calculado de [3.9].

Combinando as equações [3.5], [3.6] e [3.7] resulta:

$$\tau = \frac{2 \pi M k}{c D^3} \quad [3.10]$$

como $\frac{2 \pi k}{c D^3}$ é uma constante k', então $\tau = k' M$ [3.11]

As constantes c e k são conhecidas, $\dot{\gamma}_{med.}$ pode ser calculada usando a equação [3.6] e τ usando a equação [3.11].

b) Método

Como fluidos Newtonianos foram utilizados soluções de óleo de silicone (Dow Corning) e água destilada, cujas propriedades físicas são mostradas no Quadro 3.1. O óleo de silicone tem dado bons resultados como fluido de calibração segundo Metz et alii (1979) (28) citando Hodgman et alii (1959) quando afirma que, em comparação com outros fluidos, por exemplo a Glicerina que é muito hidrofóbica e acarreta a queda de viscosidade de 1,412 Ns/m² a 0,523 Ns/m² se cerca de 5 % de água está presente a 20°C. Como se menciona em 3.2.3.3 e 3.3.4 as nossas medições foram realizadas com controle de temperatura em Banho Maria, existindo a possibilidade de hidratação do fluido; para o Polivinilpirrolidon (PVP) altas taxas de deformação pode ter rompido suas ligações e ocorrer uma queda de viscosidade considerável (Metz et alii, 1979) (28).

Para achar a constante c da equação [3.2] na faixa de $Re < 10$, é plotado Po versus Re .

Quadro 3.1. - Propriedades físicas dos fluidos de calibração

Símbolos	Soluções	Viscosidade (25°C) (centistokes)	ρ (25°C) (g.cm ³)
▼	Óleo de silicone	510,10	0,970
■	Óleo de silicone	353,10	0,970
○	Óleo de silicone	97,82	0,965
△	Óleo de silicone	52,60	0,960
□	Óleo de silicone	20,50	0,950
●	Óleo de silicone	4,85	0,820
◇	Água destilada (30)	0,8963	0,997

Para Reynolds maiores que 300 em caso de tanque agitado sem chicanas defletoras, tem-se formação de vórtice e nesse caso o número de Potência, denominado Φ , é calculado pela equação seguinte (Rushton et alii, 1950) (33,34):

$$\Phi = \frac{P_o}{Fr^m} \quad [3.12]$$

onde: $Fr = \text{número de Froude} = \frac{N^2 D}{gc}$ (adimensional)

c) Faixa de Operação do Viscosímetro de Turbina

A faixa de Taxas de deformação e Viscosidade aparente que pode ser medido no viscosímetro de turbina está restringida pelos três seguintes limites conforme Metz et alii, 1979 (28):

- O Número de Reynolds deve ser < 10 .
- O Torque mínimo que pode ser medido.
- O Torque máximo que pode ser medido.

O número de Reynolds restringe em primeiro lugar a relação entre o $\dot{\gamma}$ e η_a , então da equação [3.3] :

$$\frac{\rho N D^2}{\eta_a} \leq 10 \quad [3.13]$$

e de [3.6]

$$\dot{\gamma} = k.N \quad [3.6]$$

Das equações [3.13], [3.6] o seguinte:

$$\dot{\gamma} \leq \frac{k.10.\eta_a}{\rho D^2} \quad [3.14]$$

As limitações do torque primeiramente também para uma relação entre a η_a e $\dot{\gamma}$, da equação [3.5]:

$$\eta_a = \frac{2 \pi M}{c N D^3} \quad [3.5]$$

O Brookfield (LVT) tem um torque mínimo que pode ser medido de 3,368 dinas.cm com uma precisão de $\pm 1,68$ dinas.cm, então a equação [3.5] fica:

$$\eta_a \geq \frac{6,4.10^{-3}}{N} \quad [3.15]$$

O máximo torque que pode ser medido é dado por 673,7 dinas.cm, então a equação [3.13] fica:

$$\eta_a \leq \frac{1,280}{N} \quad [3.16]$$

Com as equações [3.15] e [3.16] podemos calcular os limites inferior e superior das viscosidades aparentes respectivamente, e com a equação [3.14] para um valor de $\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$, o limite máximo de $\dot{\gamma}$ para $Re < 10$.

3.3.5. Densidade

A densidade foi feita por picnometria com controle de temperatura a 30°C

$$\rho_{30^{\circ}\text{C}} = \frac{(\text{picnômetro+amostra} - \text{Picnômetro vazio})\text{g}}{25 \text{ ml}} =$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fermentação com Leveduras

4.1.1. A viscosidade dos caldos de fermentação obtidos na etapa de frascos agitados (3.2.3.1) medida com o viscosímetro Cannon Fenske (3.2.3.3) apresentou resultados insatisfatórios com depósito de massa celular nos estrangulamentos do instrumento, bem como leituras de mesma amostra com valores diferentes em até 10 %.

4.1.2. Para acompanhar a fermentação realizada em fermentador Chemap F020 (3.2.3.2) foi medida a biomassa formada e o consumo de glicose. A Figura 4.1 apresenta as curvas de crescimento e consumo de substrato versus tempo de fermentação. A viscosidade foi medida com o viscosímetro de Brookfield e calculada com as equações de Vand e de Einstein; no Quadro 4.1 mostram-se os resultados e nas Figuras 4.2 e 4.3 o comportamento Newtoniano em função da fração volumétrica e do tempo de fermentação respectivamente. Observa-se pelas figuras que o uso do Brookfield não descreve adequadamente o comportamento e das equações empregadas a de Einstein ajustou-se melhor.

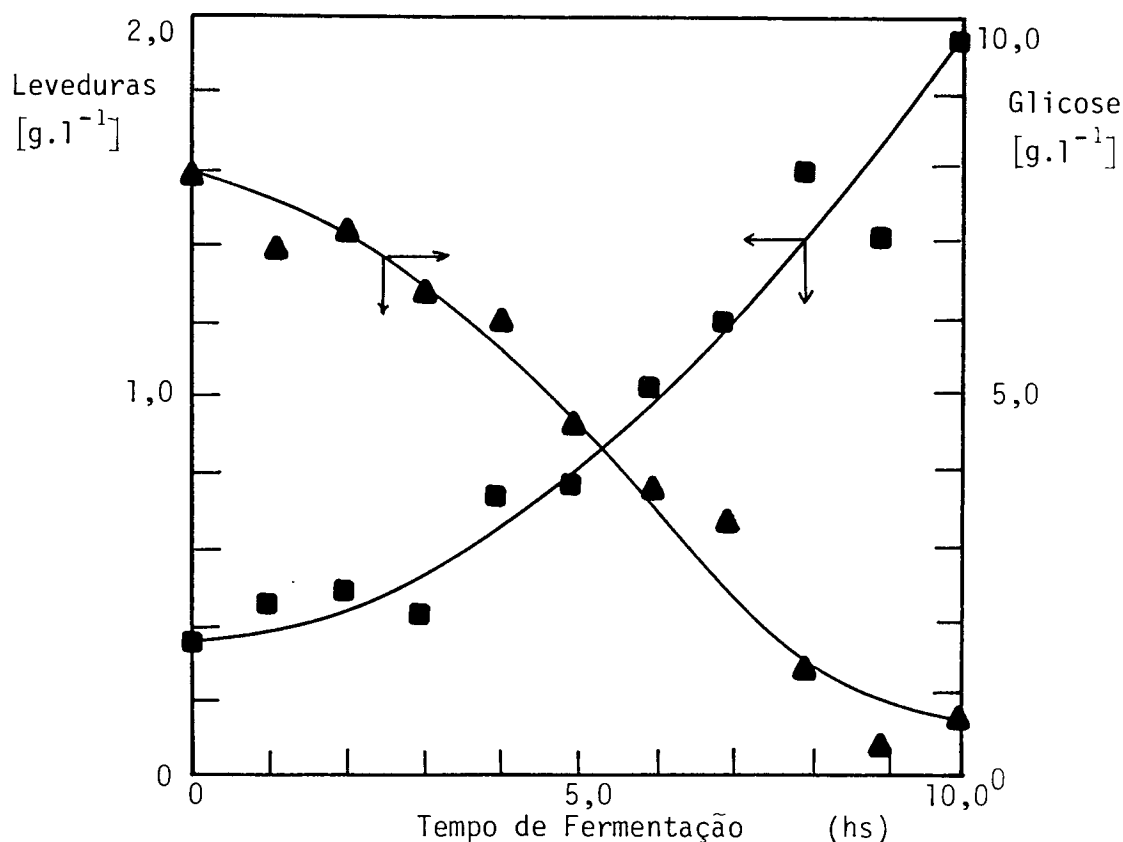


Figura 4.1 - Curvas de crescimento e consumo de substrato versus tempo de fermentação no fermentador Chemap F020.

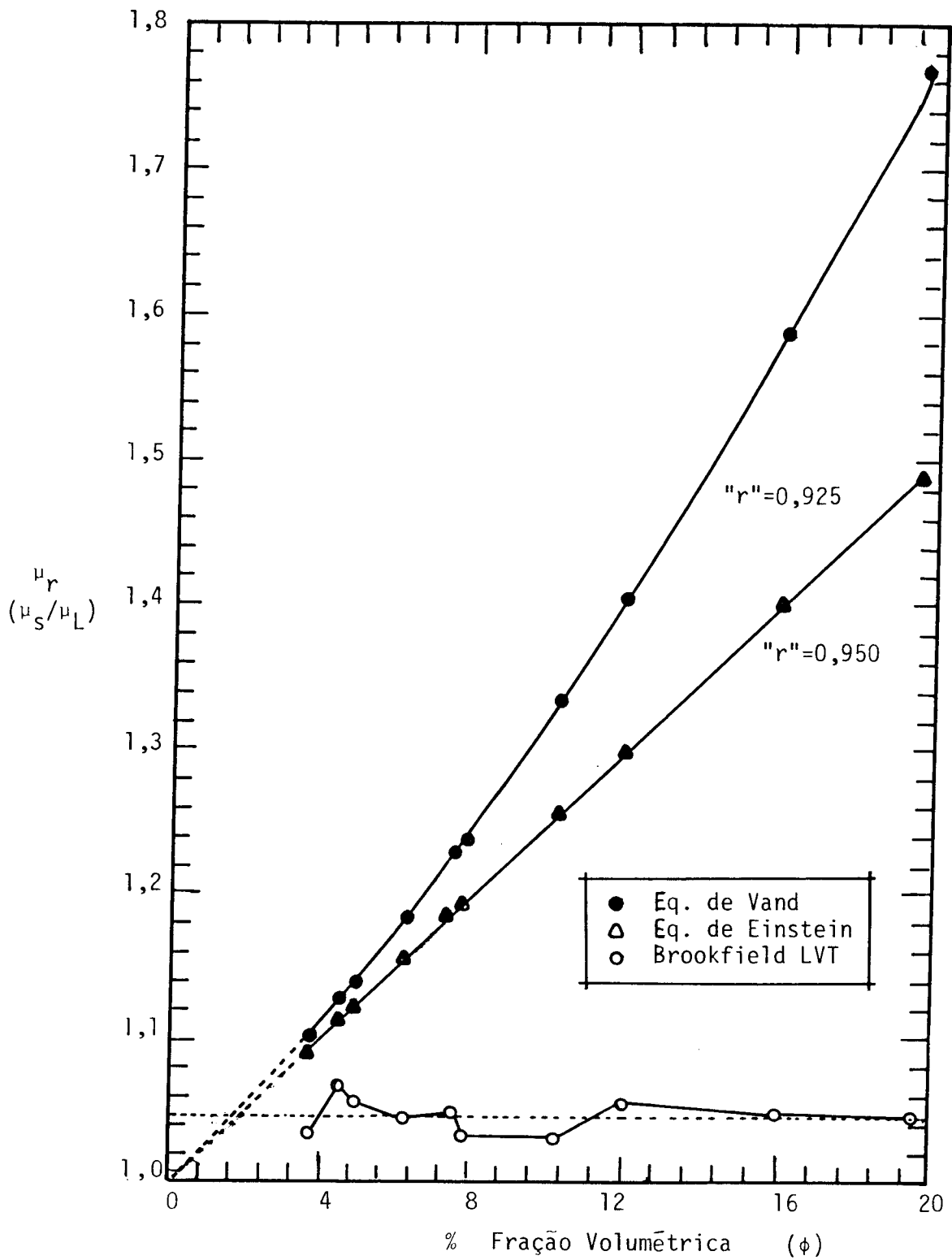


Figura 4.2 - Comportamento Newtoniano dos caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae*.

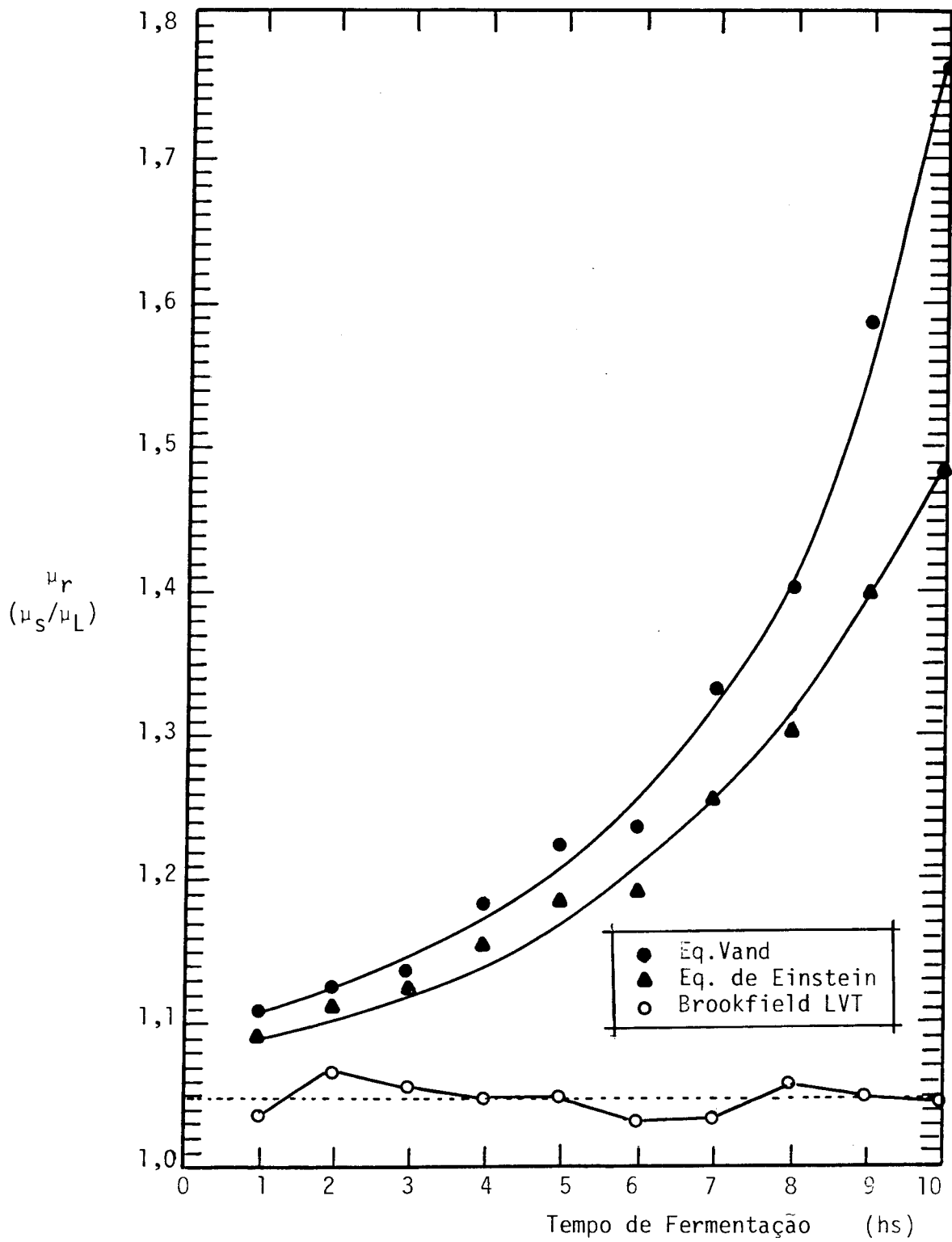


Figura 4.3 - Variação da viscosidade relativa (μ_r) versus Tempo de fermentação.

Quadro 4.1 - Resultados das viscosidades com *Saccharomyces cerevisiae* na planta piloto Chemap F020

Vol/Vol %	μ_s Eq. Einstein (cP)	μ_s Eq. Vand (cP)	μ Brookfield (cP)	Tempo Ferment. (Horas)
3,65	0,8738	0,8815	0,828	1
4,50	0,8908	0,9026	0,854	2
4,85	0,8978	0,9115	0,845	3
6,20	0,9248	0,9472	0,838	4
7,50	0,9509	0,9835	0,840	5
7,75	0,9559	0,9907	0,827	6
10,25	1,0059	1,0669	0,827	7
12,00	1,0410	1,1246	0,847	8
16,00	1,1210	1,2696	0,840	9
19,50	1,1911	1,4118	0,838	10

"r" = 0,9502 "r" = 0,9250

"t" = 8,62 "t" = 6,89

"F" = 95,36 "F" = 18,17

Também comparado através do coeficiente de correlação(r) ambos com 99 % de probabilidade (25); porque a equação de Einstein pode ser aplicada adequadamente para baixas concentrações celulares, menores que 25 % vol/vol quando não se tem influência da interação de partículas, efeito esse que é considerado pela equação de Vand.

4.2. Calibração do Viscosímetro de Turbina

a) Fluidos Newtonianos

Com as leituras dos fluidos Newtonianos descritos no Quadro 3.1 com as equações [3.3], [3.4] e [3.1] foram obtidos os valores apresentados no Quadro 4.2 e por regressão linear foi calculado o valor da constante c o qual é mostrado graficamente na figura 4.4 para a região laminar ou viscosa ($Re < 10$).

Quadro 4.2. - Dados experimentais da figura 4.4., para $Re < 10$.

Fluido	Re	Po	log Re	log Po	log \bar{P}_o	\bar{P}_o
▼	0,012	5339,00	-1,9208	3,7275	3,711	5142,59
▼	0,024	2865,77	-1,6198	3,4572	3,425	2662,97
■	0,035	1629,17	-1,4560	3,2120	3,270	1861,36
▼	0,060	1194,67	-1,2218	3,0772	3,047	115,43
■	0,087	762,53	-1,0605	2,8823	2,894	783,94
▼	0,120	605,34	-0,9208	2,7820	2,762	577,60
■	0,174	400,58	-0,7594	2,6027	2,608	405,85
▼	0,240	304,71	-0,6198	2,4839	2,476	299,10
■	0,347	204,68	-0,4597	2,3110	2,324	210,76
▼	0,480	152,87	-0,3188	2,1843	2,190	154,88
■	0,694	103,73	-0,1586	2,0159	2,038	109,11
○	1,250	57,36	0,0969	1,7586	1,795	62,41
○	2,500	31,83	0,3979	1,5028	1,510	32,32
△	5,000	18,90	0,6990	1,2765	1,224	16,73
○	6,260	13,51	0,7966	1,1307	1,131	13,52

$r = -0,999$, 99,9 % de confiabilidade

$\log \bar{P}_o = 1,8873 - 0,9496 \log Re$

para $Re = 1$, $c = 77,14$

E a Figura 4.5 mostra a curva total da dependência do Número de Potência em função do Número de Reynolds no intervalo de $0,010 \leq Re \leq 1300$.

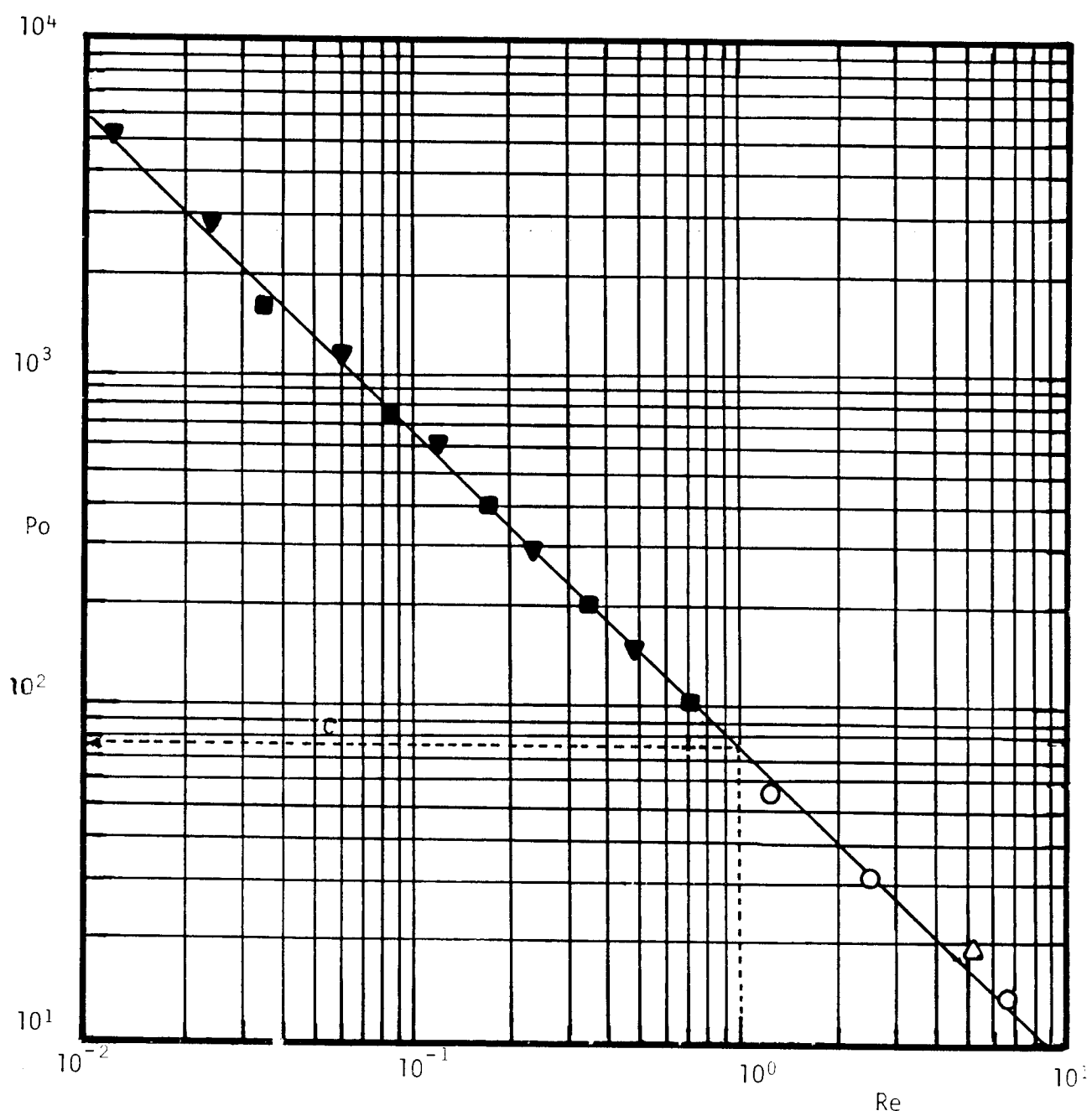


Figura 4.4 - Curva de calibração do viscosímetro de Turbina para $Re < 10$.

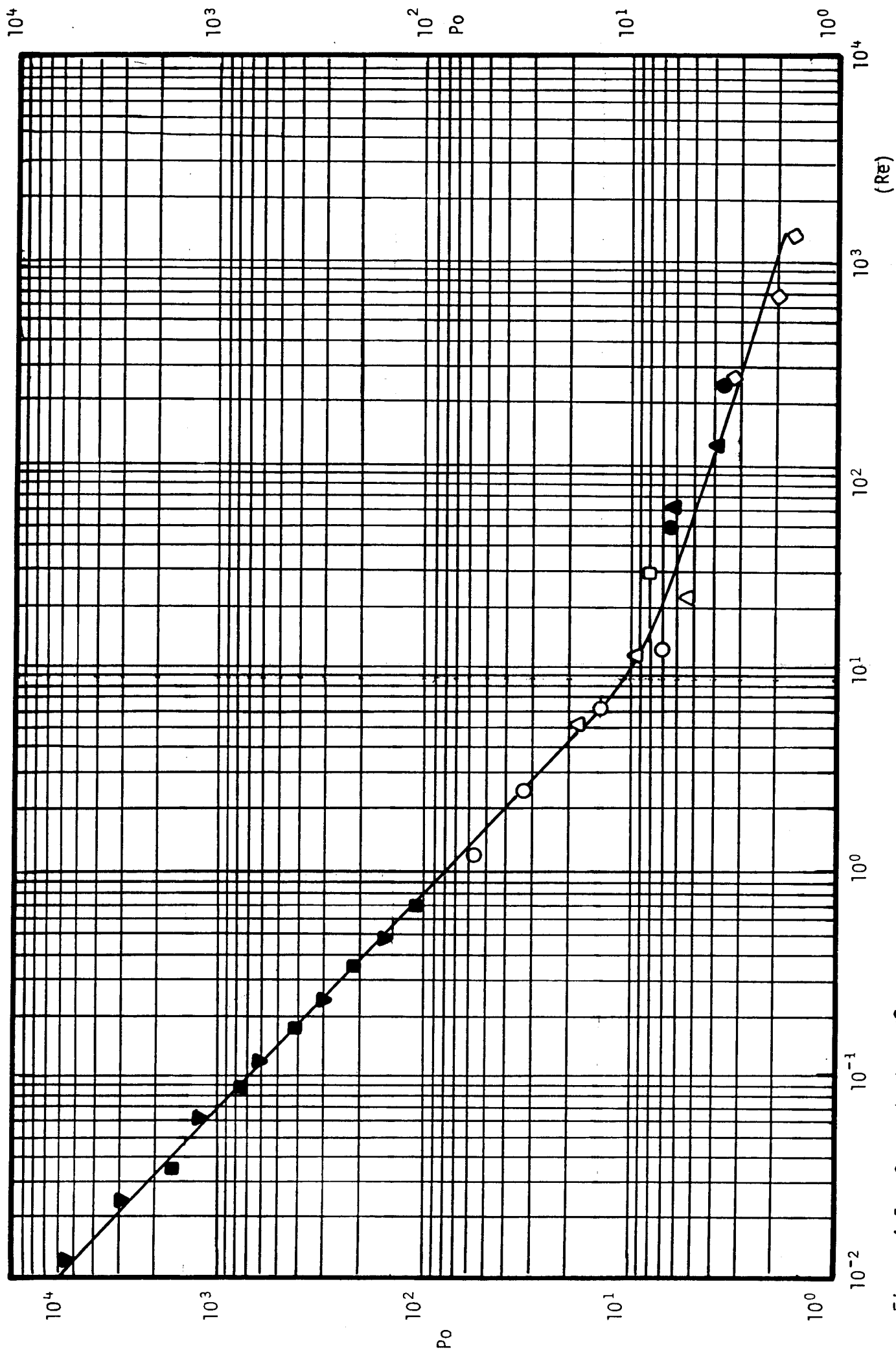


Figura 4.5 - Curva da dependência do P_o em função de Re no intervalo de $0,010 < Re < 1300$ do viscosímetro de turbina.

Quadro 4.3 - Dados experimentais da figura 4.5, para $Re > 10$.

Fluido	Re	Po	log Re	log Po	Po
△	11,6	9,410	1,064	0,974	8,80
○	12,5	6,880	1,097	0,838	8,60
△	23,3	5,014	1,367	0,700	6,90
□	30,0	7,770	1,477	0,890	6,40
●	50,0	6,260	1,699	0,797	5,30
▲	64,0	6,22	1,810	0,794	4,90
▲	128,0	3,53	2,107	0,548	3,90
●	252,0	3,52	2,401	0,547	3,10
◇	273,0	3,180	2,436	0,502	3,00
◇	683,0	1,896	2,834	0,279	2,20*
◇	1367,0	1,594	3,136	0,201	1,70*

$r = -0,95$, 99,9 % de confiabilidade

$\log Po = 1,376 - 0,34 \log Re$

*Po = ϕ

Cálculo de Po e Re para a construção das Figuras 4.4 e 4.5.

Por exemplo com a solução de óleo de silicone de 510,10 centistokes, $\rho = 0,970 \text{ g.cm}^{-3}$ a 25°C , a uma velocidade de 12,00 rpm do Viscosímetro de turbina deu uma leitura média de 73,594 (% Torque)

rpm	rps	% M	M	P	Po	Re
12,0	0,20	73,594	495,80	623,04	152,87	0,48

onde:

$$rps = \frac{12,00}{60,00} = 0,20 \text{ s}^{-1}$$

$$M = 73,594 \times 6,737 = 495,80 \text{ dina.cm}$$

onde 6,737 é a constante do viscosímetro Brookfield.

Tendo três regiões definidas pelos intervalos seguintes:

a) Escoamento laminar (ou viscoso)

$$\text{Intervalo do Re: } 0 \leq \text{Re} \leq 10$$

$$\text{Relação de Po-Re: } \text{Po} \sim \text{Re}^{-0,95}$$

b) Transição de escoamento laminar e turbulento

$$\text{Intervalo do Re: } 10^1 \leq \text{Re} \leq 10^2$$

$$\text{Relação de Po-Re: mudando de } \text{Po-Re}^{-0,95} \text{ a } \text{Po} \sim \text{Re}^{-0,34}$$

c) Escoamento turbulento

$$\text{Intervalo de Re: } 10^2 \leq \text{Re} \leq \infty$$

$$\text{Relação de Po-Re: } \text{Po} \sim \text{Re}^{-0,34}$$

Intervalos que estão muito próximos dos avaliados por Brauer (1979) (4) citados na revisão bibliográfica.

$$P = 2 \times 0,2 \times 495,80 = 623,04 \text{ dina.cm.s}^{-1}$$

$$\text{Po} = \frac{623,04}{(0,2)^3 \times (3,5)^5 \times 0,970} = 152,87$$

$$\text{Re} = \frac{0,2 \times (3,5)^2}{510,1 \times 10^{-2}} = 0,48$$

O valor determinado para a constante $c = 77,14$, difere daquela considerada por Roels et alii (1974) e M. Charles (1979) $c = 64,00$ e da calculada por Metzger et alii (1979) $c = 81$, num sistema de medição de iguais dimensões ao utilizado, só que usando glicerina, PVP e óleo de silicone. Mas na substituição da equação |3.5| para a comprovação com os valores dos três o $c = 77,14$ foi o que deu menor margem de erro.

De equação |3.5| :

$$\eta_a = \frac{2\pi}{D^3 c} \cdot \frac{M}{N} \quad [3.5]$$

Então para o cálculo da Viscosidade fica a relação:

$$\text{Para } Re < 10 \quad \eta_a = 0,190 \cdot \frac{M}{N} \quad (\text{cP}) \quad [4.1]$$

$$\eta_a = 1,280 \cdot \frac{\text{Leitura}}{N} \quad (\text{cP}) \quad [4.2]$$

b) Fluidos não-Newtonianos

Igualando as equações [3.9] e [3.5], temos:

$$\frac{2\pi M}{cND^3} = K(kN)^{n-1}$$

$$M = \frac{cD^3 K}{2\pi} k^{n-1} \cdot N^n \quad [4.3]$$

Fazendo: $A = \frac{cD^3 K}{2\pi}$, fica:

$$M = A k^{n-1} \cdot N^n \quad [4.4]$$

Tomando logarítmos em ambos lados:

$$\log M = \log (A \cdot k^{(n-1)}) + n \log N \quad [4.5]$$

Num gráfico de $\log M$ v.s. $\log N$, n é a declividade e o ponto de interseção = $A \cdot k^{(n-1)}$, isto foi conseguido com uma solução de Carboximetil celulose (CMC) (Sigma, Chemical Co. Mesh: Medium) a 1 % (P/V), fluido não Newtoniano pseudoplástico de comportamento reológico conhecido, medido com o Viscosímetro Contraves Rheomat 15, M.S.:A, o Quadro 4.5 mostra as medições.

$$n = 0,875 \text{ , } K = 0,70885 \text{ dinas.s}^n.\text{cm}^{-2}$$

$$\therefore A = \frac{c D i^3}{2\pi} \cdot K = \frac{77,14 (3,5)^3}{2 \pi} \cdot 0,70884 = 373,123$$

(dina.cm.sⁿ)

$$\therefore \log M = \log (373,123 k^{-0,125}) + 0,875 \log N$$

Por Regressão Linear: |Quadro 4.3|

$$\log (373,123 k^{-0,125}) = 2,3738$$

$$373,123 k^{-0,125} = 236,477$$

$$k^{-0,125} = 0,6338$$

$$k = 38,4154$$

Metz et alii (1959) fizeram para cinco diferentes dimensões de agitadores e calcularam as constantes de proporcionalidade (k) que relaciona a Taxa de deformação com a velocidade de agitação para cada sistema. Para comprovação desse procedimento é apresentado na Figura 4.6 de M v.s. N na qual obtêm-se a mesma declividade (índice de escoamento), para um fluido de calibração CMC 1 %, com nosso viscosímetro de turbina e com o Contraves M.S. A. Nos Quadros 4.4 e 4.5 mostram-se os valores experimentais correspondentes.

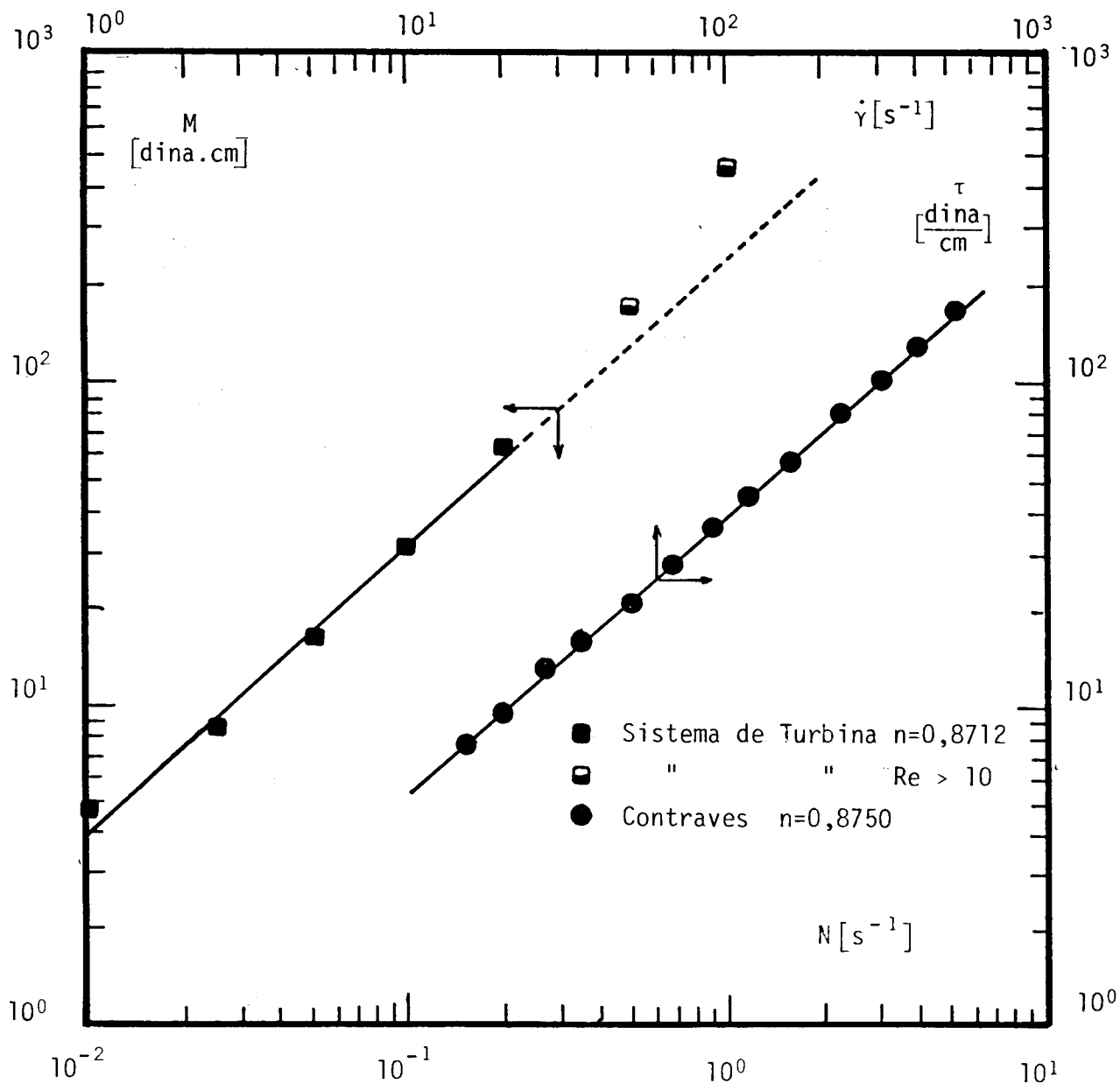


Figura 4.6 - Gráfico que compara o Torque versus velocidade de agitação do viscosímetro de Turbina com a tensão de cisalhamento versus taxa de deformação do contraves.

Quadro 4.4 - Dados experimentais de CMC 1 % com o Viscosímetro de turbina, a 25°C.

N	% M	M	Re	log N	log M	log \bar{M}	\bar{M}
0,010	0,7	4,7159	0,15	-2,000	0,6736	0,6315	4,2801
0,025	1,3	8,7581	0,43	-1,602	0,9424	0,9782	9,5100
0,050	2,4	16,1688	0,93	-1,301	1,2087	1,2404	17,3940
0,100	4,6	30,9902	2,00	-1,000	1,4912	1,5026	31,8143
0,200	9,4	63,3278	4,40	-0,699	1,8016	1,7648	58,1893
0,500	25,5	171,7935	12,30				
1,000	69,0	464,853	27,20				

$$r = 0,9963 \text{ (99,9 \% de confiabilidade)}$$

$$n = 0,8712$$

$$\log \bar{M} = 2,3788 + 0,8712 \log N$$

Quadro 4.5 - Dados experimentais de CMC 1 % com o Viscosímetro de Contraves, MS. A, a 25°C.

Ponto	% M	τ	$\dot{\gamma}_N$	$\log \dot{\gamma}_N$	$\log \tau$	$\dot{\gamma}_C$	$\log \dot{\gamma}_C$	$\log \bar{\tau}$	$\bar{\tau}$
2	3,80	7,456	14,99	1,176	0,872	15,133	1,180	0,883	7,634
3	4,90	9,614	19,72	1,296	0,983	19,908	1,299	0,987	9,702
4	6,30	12,361	26,32	1,420	1,092	26,571	1,424	1,096	12,480
5	8,15	15,990	34,72	1,541	1,204	35,051	1,545	1,202	15,924
6	11,35	22,269	50,04	1,699	1,348	50,517	1,703	1,340	21,891
7	14,80	29,038	67,18	1,827	1,463	67,820	1,831	1,452	28,329
8	18,65	36,591	88,41	1,946	1,563	89,253	1,951	1,557	36,075
9	23,95	46,990	117,90	2,072	1,672	119,024	2,076	1,667	46,403
10	30,30	59,449	155,60	2,192	1,774	157,083	2,196	1,772	59,091
11	41,80	82,012	225,90	2,354	1,914	228,053	2,358	1,913	81,890
12	53,55	105,065	303,30	2,482	2,021	306,191	2,486	2,025	105,974
13	67,55	132,533	399,00	2,601	2,122	402,303	2,605	2,129	134,677
14	87,40	171,479	532,10	2,726	2,234	537,172	2,730	2,239	173,500

$$"r" = 0,999$$

$$\log \bar{\tau} = -0,1467 + 0,875 \log \dot{\gamma}_N$$

$$"r" = 0,9999$$

$$n = 0,8750$$

$$n = 0,8750$$

$$K = 0,7134 \frac{\text{dinas.s}^n}{\text{cm}^2}$$

$$\text{Int.} = -0,14945$$

$$K = 0,70884 \frac{\text{dinas.s}^n}{\text{cm}^2}$$

$$\text{onde: } \dot{\gamma}_C = \frac{\dot{\gamma}_N}{C}$$

$$\log \bar{\tau} = 0,14945 + 0,875 \log \dot{\gamma}_C$$

$$C = \frac{n(1-(Ri/Ra)^{2/n})}{1-(Ri/Ra)^2}, \quad C = 0,991$$

$$Ra^2/Ri^2 = 1,12$$

$$\rho_{25^\circ\text{C}} = 1,1052 \text{ g.cm}^{-3}$$

Substituindo o valor de $k = 38,4154$ na equação [3.10] obtemos o valor de k' :

$$\tau = \frac{2\pi}{c \cdot D_i^3} k \cdot M = \frac{2\pi}{77,14(3,5)^3} (38,4154) \cdot M$$

$$\tau = 0,0730 \cdot M \quad [4.6]$$

$$\dot{\gamma} = 38,4154 \cdot N \quad [4.7]$$

Então para o Viscosímetro de turbina tem-se:

Quadro 4.6 - Correlações de Taxa de deformação segundo a eq. [4.7] para cada Velocidade de rotação no Brookfield LVT com o agitador de turbina.

N (min^{-1})	N (s^{-1})	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	$\log \dot{\gamma}$ (-)
0,3	0,005	0,1921	-0,7165
1,6	0,010	0,3842	-0,4155
1,5	0,025	0,9604	-0,0176
3,0	0,050	1,9208	0,2835
6,0	0,100	3,8415	0,5845
12,0	0,200	7,6830	0,8855
30,0	0,500	19,2076	1,2835
60,0	1,000	38,4154	1,5845

E equação [4.6]:

$$\tau = 0,0730 M$$

$$M = 6,737 \cdot \text{Leitura}$$

$$\therefore \tau = 0,4918 \cdot \text{Leitura} \quad [4.8]$$

A Figura 4.7 mostra a Distribuição da Taxa de Deformação com a Velocidade de rotação do agitador.

Como comparação no Quadro 4.7 mostram-se mediante a equação [4.7] e as correlações de $\dot{\gamma}$ do Quadro 4.6 para o cálculo do índice de escoamento (n) e o índice de consistência (K) para o fluido de calibração de CMC 1% a 25°C, que comparando ditos índices com os do Contraves a diferença é de 0,44 % e 1,43 % respectivamente (que não é significativo). Então o erro total do aparelho seria a

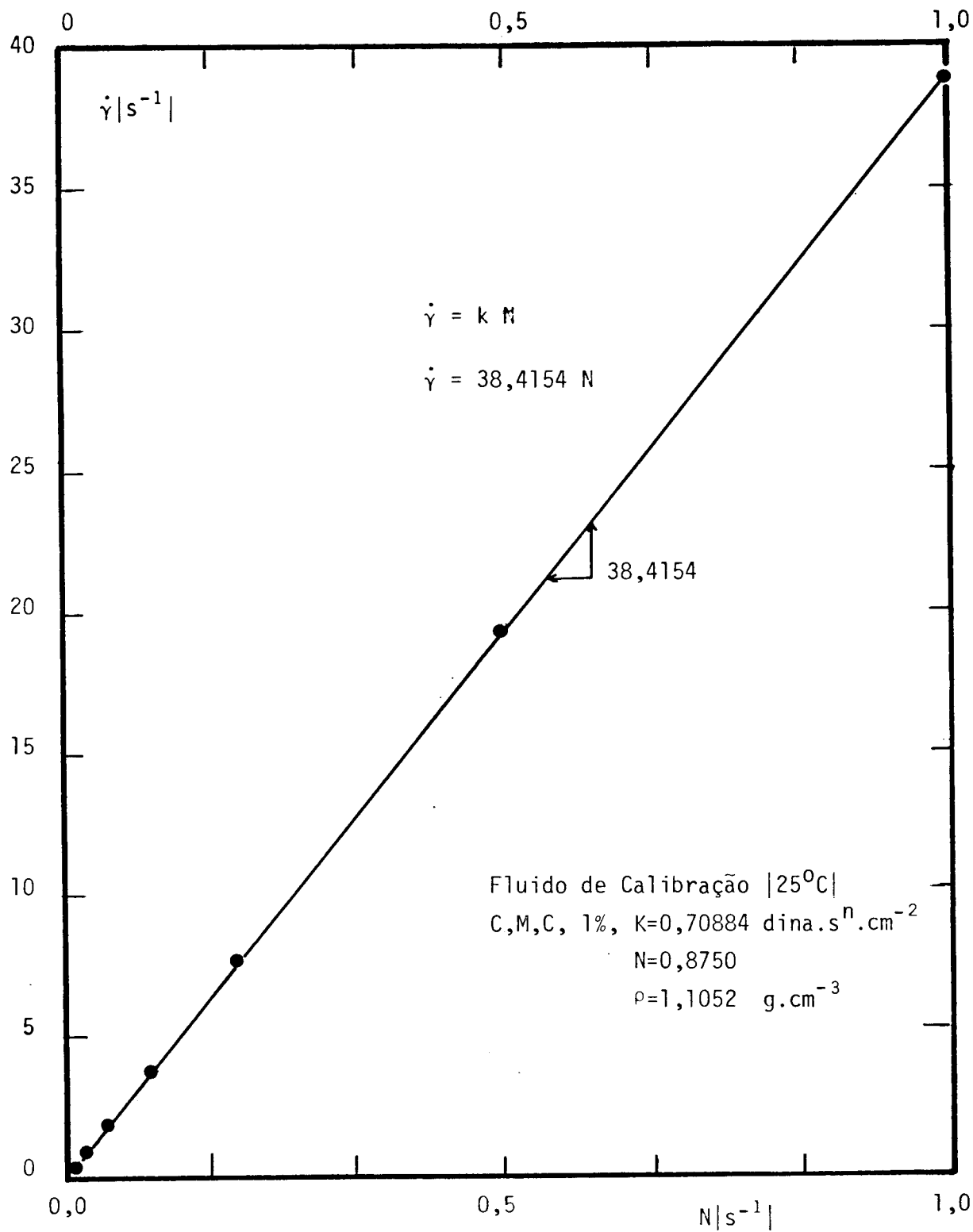


Figura 4.7 - Distribuição da Taxa de deformação com a velocidade de rotação do agitador no viscosímetro de Turbina.

soma destes erros mais o do Contraves, que de acordo com Van Wazer et alii (40) sua precisão é maior, em comparação com o Brookfield.

Quadro 4.7 - Valores de Tensão de cisalhamento com a eq. [4.6] e as correlações do Quadro 4.6; para o fluido de calibração de CMC a 1 % (Peso/volume).

N	M	τ	$\dot{\gamma}$	$\log \dot{\gamma}$	$\log \tau$	$\log \hat{\tau}$	$\hat{\tau}$	Re
0,010	4,7159	0,3443	0,3842	-0,4155	-0,4631	-0,5052	0,3125	0,15
0,025	8,7581	0,6393	0,9604	-0,0176	-0,1943	-0,1586	0,694	0,15
0,050	16,1688	1,1803	1,9208	0,2835	0,0720	0,1037	1,2698	1,10
0,100	30,9902	2,2623	3,8415	0,5845	0,3546	0,3660	2,3226	2,30
0,200	63,3278	4,6229	7,6830	0,8855	0,6649	0,6282	4,2482	4,50

$$r = 0,9965 \text{ (99,9 \% de confiabilidade)}$$

$$n = 0,8712 \quad \% E = \frac{0,8750 - 0,8712}{0,8750} \times 100 = 0,44 \%$$

$$K = 0,7190 \text{ dina} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}, \quad \% E = \frac{0,71900 - 0,70884}{0,70884} \times 100 = 1,43 \%$$

c) Para o cálculo da Faixa de operação do Viscosímetro de Turbina foram os valores de velocidade de rotação (rps) do Brookfield nas equações [3.15] e [3.16] e [3.14] para $\rho = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, os dados apresentam-se nos Quadros 4.8 e 4.9, e a área de operação na Figura 4.8.

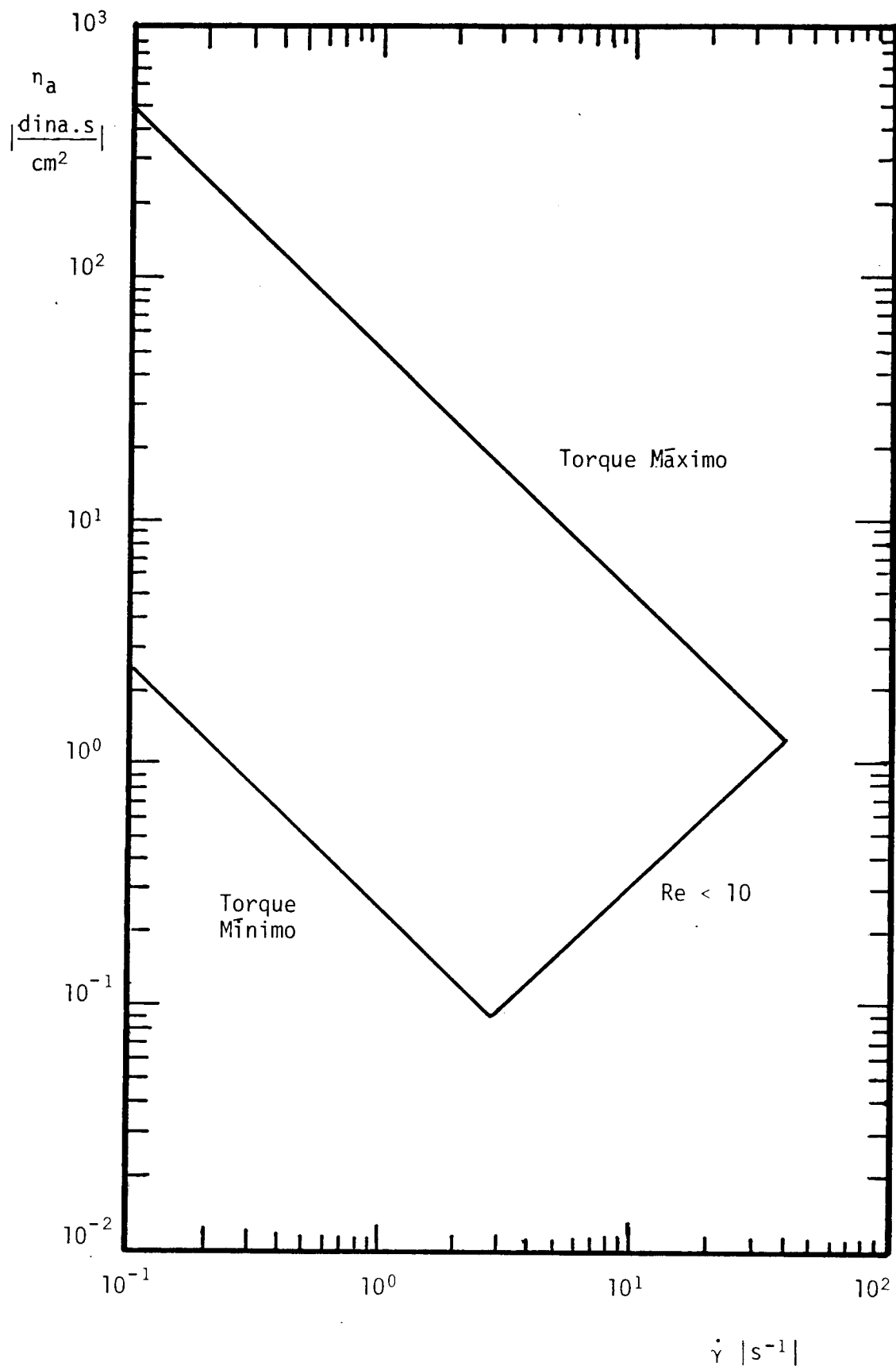


Figura 4.8 - Taxa de operação do Viscosímetro de Turbina.

Quadro 4.8 - Valores obtidos para construção dos limites mínimo e máximo de torque com as equações |3.15| e |3.16| respectivamente.

N	$\dot{\gamma}$	Limite Mínimo		Limite Máximo	
		η_a	Re	η_a	Re
0,005	0,1921	$1,28 \cdot 10^0$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,010	0,3842	$6,40 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
0,025	0,9604	$2,56 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^0$	$5,12 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
0,050	1,9208	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^0$	$2,56 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
0,100	3,8415	$6,40 \cdot 10^{-2}$	> 10	$1,28 \cdot 10^1$	$9,6 \cdot 10^{-2}$
0,200	7,6831	$3,20 \cdot 10^{-2}$	> 10	$6,40 \cdot 10^0$	$3,8 \cdot 10^{-1}$
0,500	19,2077	$1,28 \cdot 10^{-2}$	> 10	$2,56 \cdot 10^0$	$2,4 \cdot 10^0$
1,000	38,4154	$6,40 \cdot 10^{-3}$	> 10	$1,28 \cdot 10^0$	$9,6 \cdot 10^0$

Quadro 4.9 - Valores obtidos para a construção do limite do $Re < 10$ com a eq. 3.14 para uma $\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ e valores arbitrários de η_a .

η_a	$\dot{\gamma}$
10^2	$3,136 \cdot 10^{-1}$
10^{-1}	$3,136 \cdot 10^0$
10^0	$3,136 \cdot 10^1$
10^1	$3,136 \cdot 10^2$

Analisando a Figura 4.8 vemos que se temos uma solução com $\eta_a = 1,28 \text{ dinas.s.cm}^{-2}$, poderemos agitar até o equivalente a uma $\dot{\gamma} = 38,4154$ ou seja $N = 1 \text{ s}^{-1}$ pois o Re é menor que 10 como se observa no Quadro 4.6. No caso de ter uma solução de $1,28 \cdot 10^{-1} \text{ dinas.s.cm}^{-2}$ o $\dot{\gamma}$ máximo é de $1,9208 \text{ s}^{-1}$ ($N = 0,050 \text{ s}^{-1}$) pois a uma maior taxa de deformação, sai da área de operação do viscosímetro de turbina pois $Re = 19,4$.

4.3. Fermentação Fúngica

Foram desenvolvidas fermentações conforme item 3.3 usando *Aspergillus orizae*.

4.3.1. Massa seca e consumo de substrato

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados da massa seca e consumo de substrato versus tempo de fermentação.

4.3.2. Constantes reológicas e reogramas

Com as correlações [4.6] e [4.7] obtidas na Calibração do Viscosímetro de Turbina do [4.2] e as Leituras dos caldos para cada velocidade foram construídos os reogramas respectivos, aplicando o modelo de Ostwald-de Waele $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$, determinaram-se as constantes reológicas (K e n) por regressão linear com o método de mínimos quadrados, nos Quadros 4.10, 4.11, e 4.12 mostram-se os valores de τ e $\dot{\gamma}$ obtidos dos caldos de Fermentação.

Quadro 4.10 - Valores obtidos com a amostra de 24 horas de fermentação.

N	M	$\dot{\gamma}$	τ	$\bar{\tau}$	η_a	Re
0,005	94,318	0,1921	6,8852	6,7072	35,84	$1,95 \times 10^{-3}$
0,010	123,738	0,3842	9,0329	7,8160	23,51	$5,9 \times 10^{-3}$
0,025	136,761	0,9604	9,9836	9,5680	10,40	$3,36 \times 10^{-2}$
0,050	150,686	1,9208	11,0001	11,1503	5,73	$1,22 \times 10^{-1}$
0,100	179,204	3,8415	13,0819	12,9937	3,40	$4,11 \times 10^{-1}$
0,200	200,540	7,6831	14,6394	15,1418	1,90	$1,47 \times 10^0$
0,500	263,868	19,2624	19,2624	18,5367	1,00	$6,99 \times 10^0$

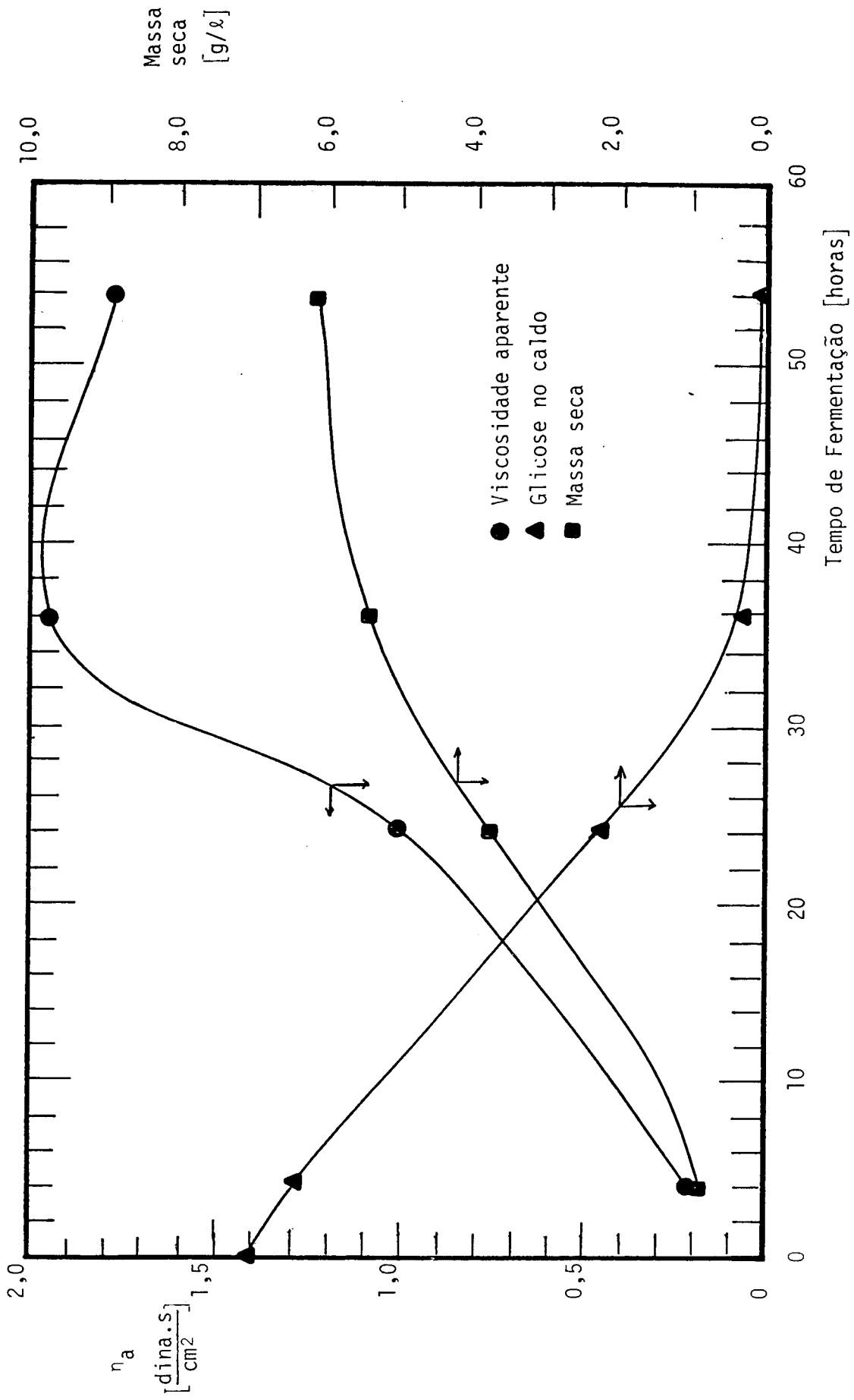


Figura 4.9 - Variação da Massa seca, Consumo de substrato (glicose) e viscosidade aparente (η_a) versus tempo de fermentação dos caldos de fermentação com *Aspergillus oryzae*.

Quadro 4.11 - Valores obtidos com a amostra de 36 horas de fermentação.

N	M	$\dot{\gamma}$	τ	$\hat{\tau}$	η_a	Re
0,005	158,993	0,1921	11,6065	11,9206	60,42	$1,2 \times 10^{-3}$
0,010	182,573	0,3842	13,3278	14,3475	34,69	$4,2 \times 10^{-3}$
0,025	257,068	0,9604	18,7660	18,3300	19,54	$1,9 \times 10^{-2}$
0,050	341,344	1,9204	24,9181	22,0631	12,97	$5,6 \times 10^{-2}$
0,100	378,283	3,8415	27,6147	26,5548	7,19	$2,0 \times 10^{-1}$
0,200	436,558	7,6831	31,8687	31,9611	4,15	$7,1 \times 10^{-1}$
0,500	515,832	19,2077	37,6557	40,8352	1,96	$3,7 \times 10^0$

Quadro 4.12 - Valores obtidos com a amostra de 54 horas de fermentação.

N	M	$\dot{\gamma}$	τ	$\hat{\tau}$	η_a	Re
0,005	77,927	0,1921	5,6887	6,946	29,61	$2,3 \times 10^{-3}$
0,010	131,149	0,3842	9,5739	8,886	24,92	$5,5 \times 10^{-3}$
0,025	185,045	0,9604	13,5083	12,306	14,06	$2,4 \times 10^{-2}$
0,050	238,941	1,9208	17,4427	15,745	9,08	$7,5 \times 10^{-2}$
0,100	293,060	3,8415	21,3934	20,143	5,57	$2,5 \times 10^{-1}$
0,200	343,136	7,6831	25,0489	25,768	3,26	$8,4 \times 10^{-1}$
0,500	369,118	19,2077	34,2456	35,689	1,78	$3,8 \times 10^0$

Observe-se que as medições efetuadas com a amostra retirada com quatro horas de fermentação não é reportada, visto estar o microrganismo em fase de transição (lag-log) e os caldos apresentaram-se demasiadamente diluídas (Reynolds turbulento).

A Figura 4.10 mostra a linearização dos valores de τ e $\dot{\gamma}$ para cada caldo, onde os valores do K respectivos corresponde a interseção da reta para $\gamma = 1$; e o valor do n corresponde ao coeficiente angular da mesma.

Na Figura 4.11 apresentam-se os reogramas dos caldos de fermentação, mostrando o comportamento característico de pseudo-plástico, que com excessão da amostra de 4 horas, que demonstrou ligeiras características dilatantes ($n > 1$) os demais caldos demonstraram o mencionado comportamento pseudoplástico. É conveniente notar destas duas últimas figuras que as curvas traçadas com as equa

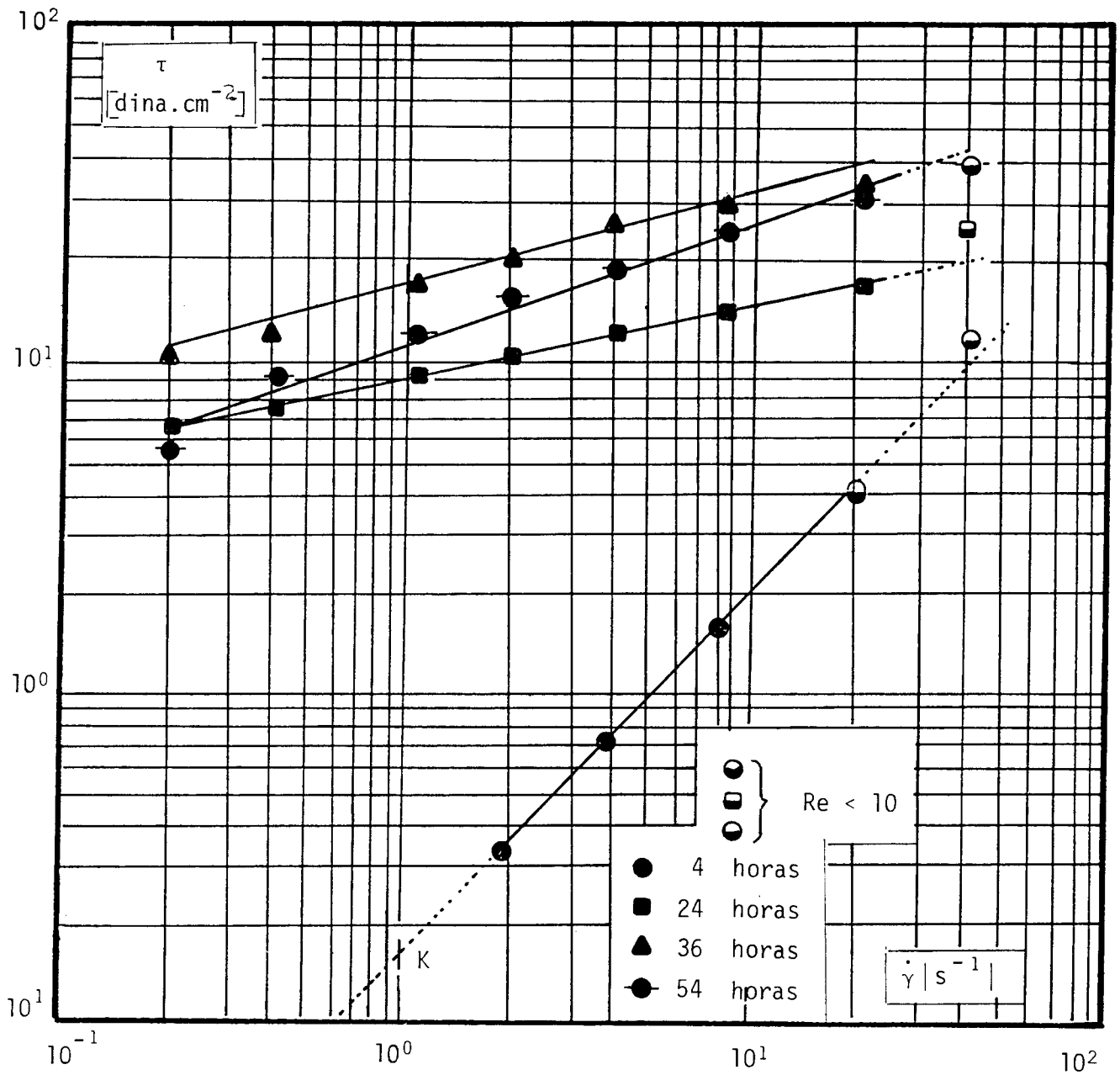


Figura 4.10 - Linearização dos valores de τ versus $\dot{\gamma}$ dos caldos fúngicos com o modelo de Ostwald-de Waele.

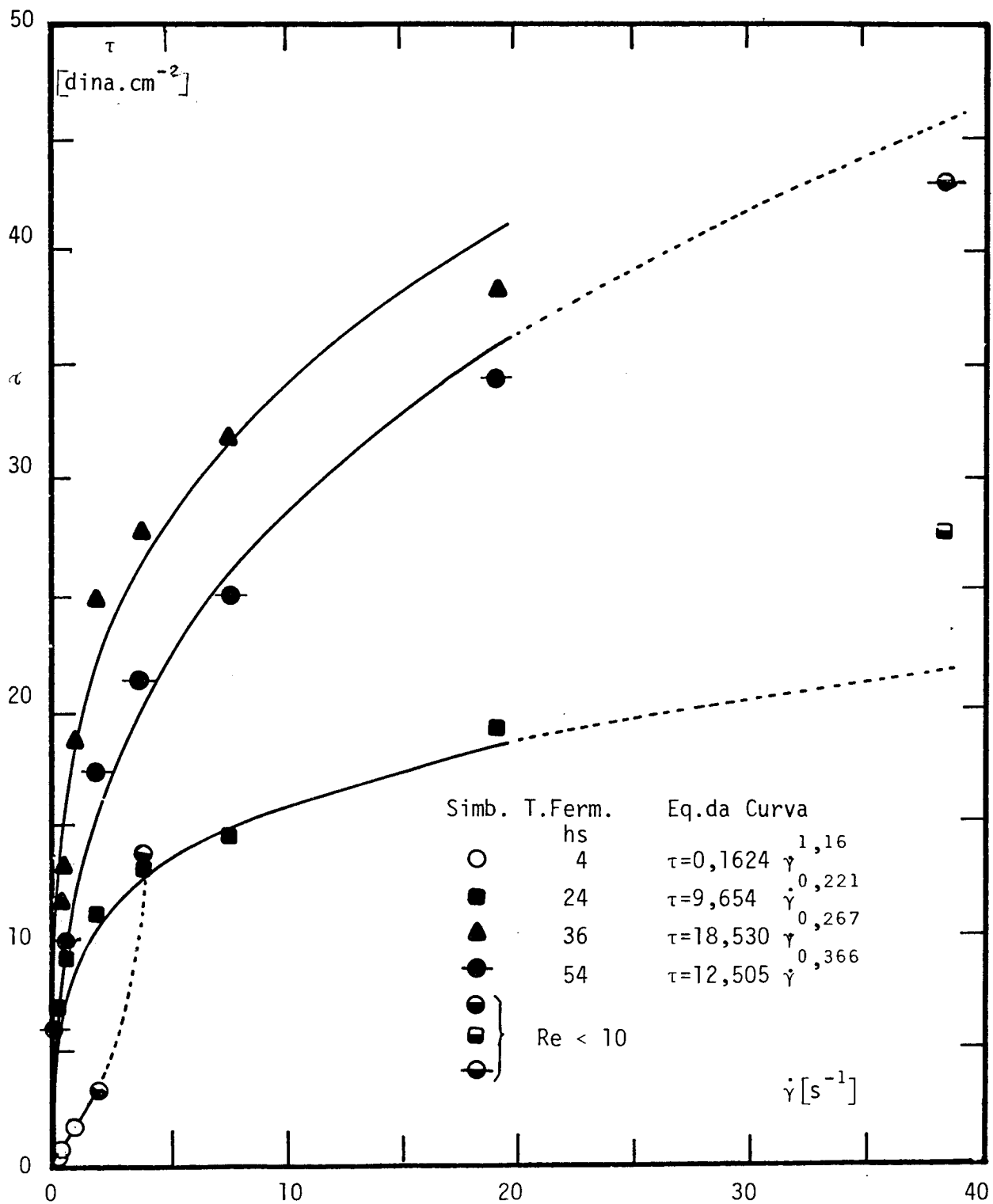


Figura 4.11 - Reogramas dos caldos de fermentação fúngica.

ções correspondentes de $\log \tau = \log K + n \log \dot{\gamma}$ e $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$, respectivamente os valores experimentais mais desviados das curvas (●, ■, ⊖) são aqueles cujo número de Reynolds é maior que 10, faixa esta não recomendada, segundo item 3.3.4.1.

a) Índice de comportamento do escoamento

Na Figura 4.12 observa-se que o índice de comportamento do escoamento (n) no início da fermentação é quase newtoniano (n ≈ 1,0) e à medida que a fermentação vai-se desenvolvendo o n vai diminuindo, chegando a um mínimo na faixa das 24 - 35 horas, quer dizer comportamento marcadamente pseudoplástico (máximo crescimento), para ir aumentando e no final da fermentação retornar ao comportamento newtoniano. Este comportamento do *Aspergillus orizae* concorda com o observado por Leduy et alii (21) com caldos de fermentação de *Aspergillus pullulans*.

b) Índice de consistência

No caso do índice de consistência (K) na mesma Figura 4.12 ocorre o contrário do índice de escoamento (n), no início a consistência dos caldos é fina, no decorrer da fermentação tem um valor máximo na faixa de 30 - 40 horas para depois diminuir no final da fermentação (possivelmente devido a autólise).

c) Viscosidade aparente

No caso da viscosidade aparente, na Figura 4.9, pode-se observar que existe uma certa relação com a concentração de biomassa, isto é, ela aumenta com o crescimento celular, inversamente à curva de concentração de glicose.

Os valores das viscosidades aparentes (η_a) com exceção da amostra de 4 horas, foram obtidos com uma taxa de cisalhamento média de $19,21 \text{ s}^{-1}$ (N = 30 rpm), taxa considerada adequada para efetuar as medições, pelo observado na calibração (item 3.3.4.1) pois as leituras estão mais próximas do valor esperado.

No Quadro 4.13 resumem-se os resultados das propriedades reológicas dos caldos de fermentação e os fatores estatísticos respectivos.

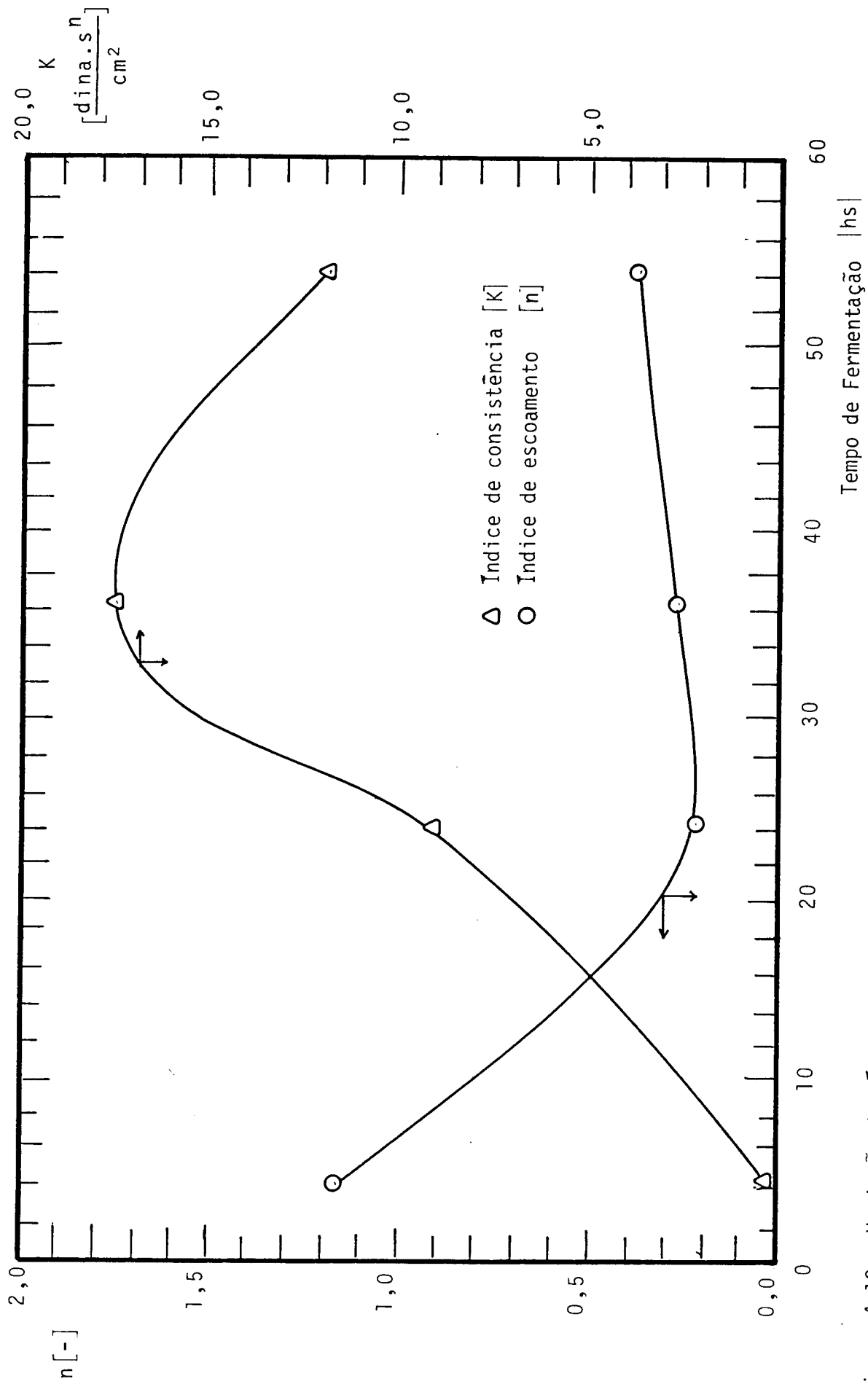


Figura 4.12 - Variação dos Índices de consistência e escoamento dos caldos fúngicos versus tempo de fermentação.

Quadro 4.13 - Resultados das propriedades reológicas dos caldos de fermentação e os fatores estatísticos respectivos.

Tempo de ferment. (h)	K	n	η_a	$\rho_{30^\circ\text{C}}$	"r"	"F"	"t"
4	0.1624	1.16	0.205	1.095	0.9999	4031.37	70.70
24	9.6540	0.22	1.000	1.141	0.9930	150.30	18.80
36	18.530	0.27	1.960	1.195	0.990	194.22	15.69
54	12.508	0.37	1.780	1.119	0,980	143.26	11.01

De acordo com os valores de níveis de certeza para "r", com "F", "t" estando entre 99 e 99.9 % de certeza que confirmaram que o modelo lei de potência aplicado para descrever o comportamento dos caldos é adequado.

Outro modelo recomendado pela literatura (3, 21, 32, 2, 9, 28) para descrever o comportamento de vários caldos fúngicos é o modelo de Casson:

$$\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2} = \eta_c \cdot \dot{\gamma}^{1/2}$$

onde:

τ_0 : tensão de cisalhamento inicial

η_c : Viscosidade Casson

A Figura 4.13 apresenta a linearização para obter o valor de τ_0 e η_c , utilizando o modelo de Casson.

Segundo os autores citados estas constantes tem correlação com a concentração de sólidos e com a forma de crescimento do microrganismo. Na Figura 4.14 mostram-se a variação do τ_0 com a concentração da biomassa no transcurso da fermentação.

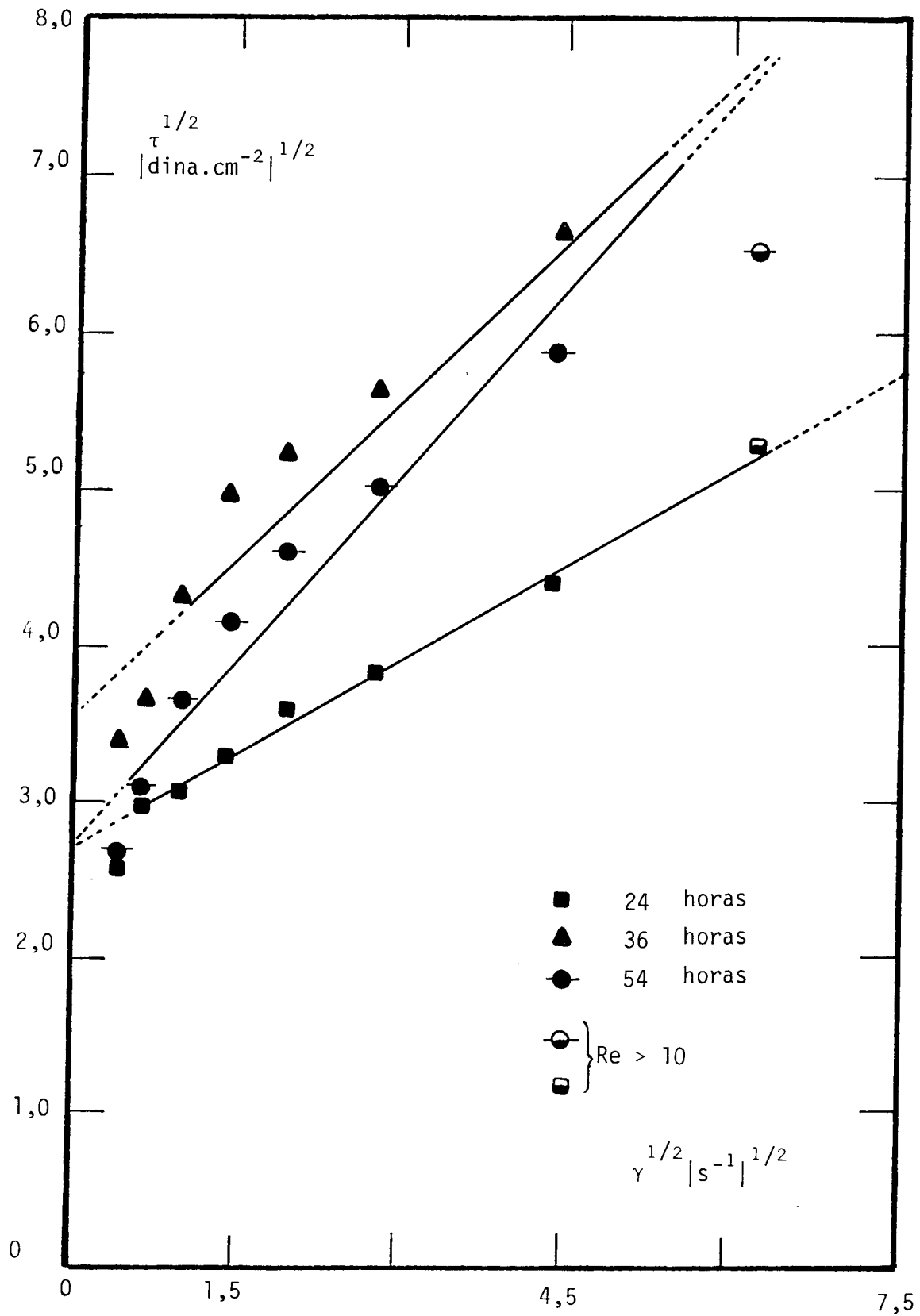


Figura 4.13 - Linearização dos valores de τ versus $\dot{\gamma}$ dos caldos fúngicos com o modelo de Casson.

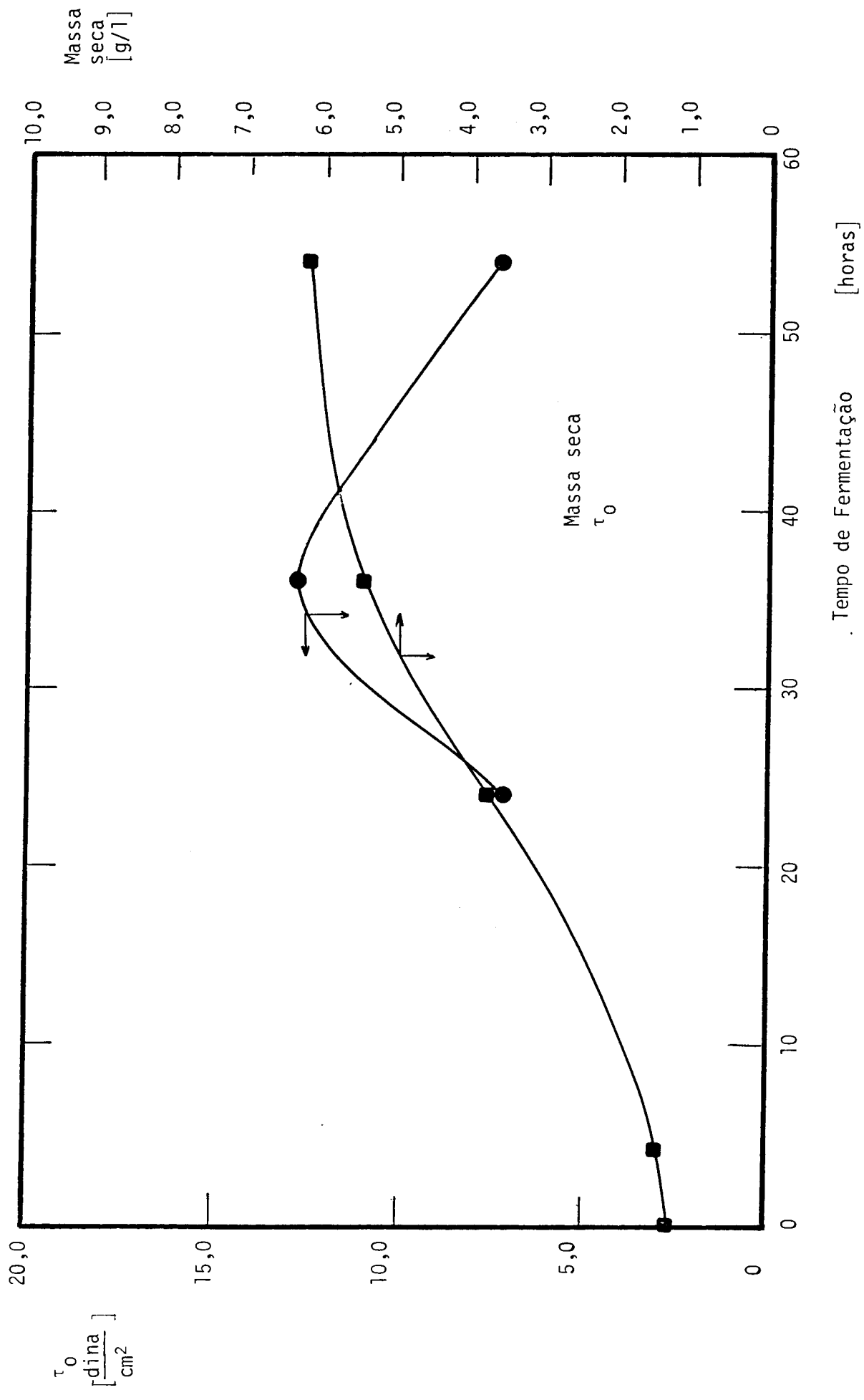


Figura 4.14 - Variação da tensão inicial (τ_0) e a concentração de biomassa no transcurso da fermentação.

5. CONCLUSÕES

5.1. Dos caldos de fermentação com leveduras *Saccharomyces cerevisiae*

5.1.1. O estudo realizado atingiu seu objetivo caracterizando o caldo de fermentação, apresentando comportamento Newtoniano.

5.1.2. Para baixas concentrações volumétricas de massa celular a equação de Einstein é aceitável para calcular a viscosidade de suspensão (μ_s).

5.1.3. O uso do viscosímetro de Brookfield-LVT-Synchro Lectric não é adequado para medição de viscosidade em caldos de fermentação de leveduras.

5.1.4. O uso do viscosímetro de tubo de Cannon Fenske V 94 50 não é adequado para medir viscosidade (μ) em caldos de fermentação com levedura.

5.2. Dos caldos de fermentação com fungos *Aspergillus orizae*

5.2.1. O estudo realizado atingiu seu objetivo caracterizando o caldo sendo que o comportamento apresentado foi não-Newtoniano tipo pseudoplástico.

5.2.2. O modelo de Ostwald-de Waele ou Lei de Potência é adequado para descrever o comportamento do caldo na taxa de formação considerada ($0,921 - 19,21 \text{ s}^{-1}$).

5.2.3. O viscosímetro de turbina apresentou resultados satisfatórios nas medições de torque. Para a correlação $\dot{\gamma} = kN$ foi obtido o valor $k = 38,4154$ resultando $\tau = 0,0730$ M, dentro das condições experimentais do trabalho.

5.3. Das propriedades reológicas dos caldos

5.3.1. O índice de consistência K, para os caldos de 24,36 e 54 horas de fermentação foi: 9,654, 18,530 e 12,508 respectivamente.

5.3.2. O índice de comportamento de escoamento n, para os caldos de 24, 36 e 54 horas de fermentação foi: 0,22, 0,27, 0,37 respectivamente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BIRD, R.B. et alii. *Fenômenos de Transporte*. Editorial Reverte, S.A., Barcelona, Espanha, 1964.
2. BLANCH, H.W., and BHAVARAJU, S.M. Non-Newtonian Fermentation Broths. Rheology and Mass Transfer. Bioengineering Report. *Biotechnology and Bioengineering*, XV: 181-208, 1974.
3. BONGENAAR, J.J.T.M. et alii. A Method for Characterizing the Rheological Properties of Viscous Fermentation Broths. *Biotechnology and Bioengineering*, XV: 201-206, 1973.
4. BOWERS, R.H. The Mechanics of Bubble Formation. *J. Appl. Chem.*, 5: 542-548, 1955.
5. BRAUER, H. Power Consumption in Aerated Stirred Tank Reactor Systems. *Adv. Biochemical Eng.*, 13: 87-119, 1979.
6. BROOKFIELD. *Solutions to Sticky Problems*. Brookfield Engineering Laboratories Inc. Massachusetts 02072, U.S.A.
7. CALDERBANK, P.H. and MOO-YOUNG, M.B. The Prediction of Power Consumption in the Agitation of Non-Newtonian Fluids. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 37: 26-33, 1959.
8. _____ The Powers Characteristics of Agitators for the Mixing of Newtonian and Não-Newtonian Fluids. *Trans. Instr. Chem. Engrs.*, 39: 337-347, 1961.
9. CHARLES, M. Technical Aspects of the Rheological Properties of Microbial Cultures. *Adv. Biochem. Eng.*, 8: 1-62, 1979.
10. CHAYKIN, S. *Biochemistry Laboratory Technique*. J. Wiley Ed. New York, 1966.
11. CONTRAVES. *Measurement of Rheological Properties*. Contraves Industrial Products Ltd. Ruislip, Middlesex, Zürich, 1968.

12. DEINDOERFER, F.H. and GADEN, E.L., in DEINDOERFER, F.H. and WEST, J.M., *Adv. Appl. Microbial*, 2: 265-273, 1960.
13. DEINDOERFER, F.H. and WEST, J.M. Rheological Properties of Fermentation Broths. *Adv. Appl. Microbial*, 2: 265-273, 1960.
14. DOWNIE, N.M. and HEATH, R.W. *Métodos Estadísticos Aplicados*. Harper & Row Publishers Inc. México, 1973.
15. EINSTEIN, A. "Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten ..." *Annalen der Physik*. 34 (4): 590, 1911.
16. EINSTEIN, A. "Eine neue Bestimmung der Molekül-dimensionen" *Annalen der Physik*. 34 (4): 591-592, 1911.
17. EIRICH, F. et alii. 4. Über die Viskosität von Kugelsuspensionen, *Kolloid Zeitschrift*. 74: 276-285, 1936.
18. ELMAYERGI, H. et alii. Effects of Polymer Additives on Fermentation Parameters in a Culture of *Aspergillus niger*. *Biotechnology and Bioengineering*. XV: 845-879, 1973.
19. FORESTI, R. Jr. and TUNG LIU. Agitation of Non-Newtonian Liquids in the Laminar Region. *Industrial and Engineering Chemistry*, 51(7): 860-864, 1958.
20. KAROW, E.O. et alii. Oxygen Transfer and Agitation in Submerged Fermentations. *Agricultural and Food Chemistry*, 1(4): 302-306, 1953.
21. LEDUY, A. et alii. A Study of the Rheological Properties of a Non-Newtonian Fermentation Broth, *Biotechnology and Bioengineering*, XVI: 61-76, 1974.
22. MACHON, V. et alii. Submerged Fermentations with Time-Variant Rheological Batch Properties. *Biotechnology and Bioengineering*, XX: 1679-1682, 1978.

23. MASON, S.G. in SOLOMONS, G.L. and PERKIN, M.D., *J. Appl. Chem.* 8: 256, 1958.
24. Mc CABE, W.L. & SMITH, J.C. *Operaciones Básicas de Ingeniería Química*. Editorial Reverté, S.A. España, 1975.
25. MENTA, G. *Los Tests Estadísticos Aplicados a la Empresa*. Ediciones Deusto, Bilbao, España, 2a. edición, Abril 1967.
26. METZNER, A.B. Non-Newtonian Technology: Fluid Mechanics, Mixing, and Heat Transfer. *Am. Chem. Eng.* 1: 76-153, 1956.
27. METZNER, A.B. and OTTO, R.E. Agitation of non-Newtonian Fluids. *A.I. Ch.E. Journal*, 3 (3): 1957.
28. METZ, B. et alii. The Rheology of Mould Suspensions. *Adv. Biochem. Eng.*, 11: 103-156, 1979.
29. OLDSHUE, J.Y. Fluid Mixing in Fermentation Processes. *Adv. Appl. Microbiol.*, 2: 275-287, 1960.
30. PERRY, J.H. *Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill. Fourth edition, New York, U.S.A., 1963.
31. RICHARDS, J.W. in BLANCH, H.W., and BHAVARJU, S.M. *Biotechnology and Bioengineering*, XV: 181-208, 1974.
32. ROELS, J.A. et alii. The Rheology of Micelial Broths. *Biotechnology and Bioengineering*, XVI: 181-208, 1974.
33. RUSHTON, J.H. et alii. Power Characteristics of Mixing Impellers , Part I. *Chemical Engineering Progress*. 46(8): 395-404, 1950.
34. _____ . Power Characteristics of Mixing Impellers , Part II. *Chemical Engineering Progress*. 46(9): 467-476, 1950.
35. SKELLAND, A.H.P. *Non-Newtonian Flow and Heat Transfer*. John Wiley & Sons. Inc. U.S.A., 1967.

36. SOLOMONS, G.L. and PERKIN, M.P. The Measurement and Mechanism of Oxygen Transfer in Submerged Culture. *J. Appl. Chem.* 8: 251-259, 1958.
37. SOLOMONS, G.L. Fermentation Equipment. *Advances Applied Microbiology*, 14: 231-247, 1971.
38. TUFFILE, C.M. and PHINO, F. Determination of Oxygen Transfer Coefficients in Viscous *Streptomyces* Fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*. 12: 849-871, 1970.
39. VAND, V. Viscosity of Solutions and Suspensions. *Journal of Physical & Colloidal Chemistry*, 52: 275-321, 1948.
40. VAN WAZER, J.R. et alii. *Viscosity and Flow Measurement*. Interscience Publisher, New York, 1963.