

**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Engenharia de Processos**

**FRACIONAMENTO DE PROTEÍNAS E
OUTROS TENSOATIVOS EM COLUNAS DE
BOLHAS E ESPUMA**

Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Autor

Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana

Orientador

Prof. Dr. Ruben G. Carbonell

Co-Orientador

**Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de
Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química**

**Campinas
Março de 1996**

CHAMADA: CAMP
 R 71f
 E:
 AMO 80/2910f
 ROC. 667/96
 C ☐ - D ☒
 RECO 86 11.00
 ATA 23/11/96
 * CPD

CM-00094837-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R71f

Rosa, Paulo de Tarso Vieira e

Fracionamento de proteínas e outros tensoativos em
 colunas de bolhas e espuma / Paulo de Tarso Vieira e
 Rosa.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadores: Cesar Costapinto Santana, Ruben G.
 Carbonell.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
 Faculdade de Engenharia Química.

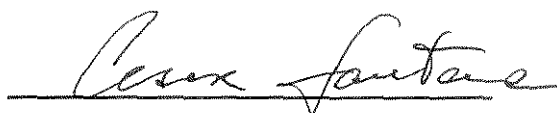
1. Proteínas - Separação. 2. Espuma. 3. Proteínas. 4.
 Águas residuais - Purificação. I. Santana, Cesar
 Costapinto. II. Carbonell, Ruben G. III. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
 IV. Título.

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pelo Eng^o Paulo de Tarso Vieira e Rosa e aprovada pela banca examinadora em 12 de março de 1996.

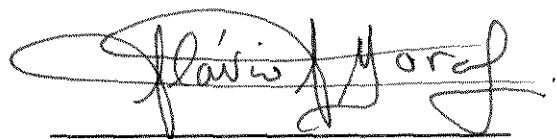
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Cesar Costapinto Santana', with a stylized, cursive script.

Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana

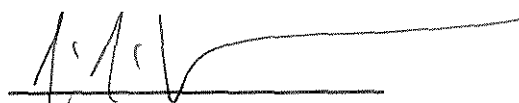
Tese defendida e aprovada em 12 de março de 1996 pela banca
examinadora constituída pelos professores:



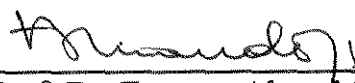
Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana



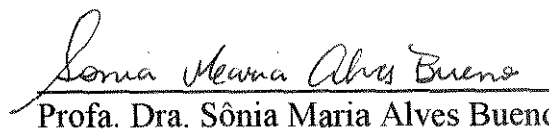
Prof. Dr. Flávio Faria de Moraes



Prof. Dr. Giulio Massarani



Prof. Dr. Everson Alves Miranda



Profa. Dra. Sônia Maria Alves Bueno

Aos meus Pais
com todo o respeito e admiração

A Ângela
pela paciência, carinho e amor

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos aos professores Cesar C. Santana e Ruben G. Carbonell pela paciência, pelos conselhos e pelo encorajamento. As sugestões e discussões com ambos foram indispensáveis para a realização deste trabalho.

A Li Ang, Ping, Dan, Marc, Flory, Kristine, Toru, Anup e Xyno e todos as outras pessoas que tanto me ajudaram no Bioseparation Lab da North Carolina State University. Gostaria de agradecer em particular a Kit Yeung pela ajuda na obtenção das fotografias das bolhas de gás na coluna de líquido e pelas engenhosas idéias para as modificações da coluna de fracionamento.

Ao CNPq pelo suporte financeiro concedido para a realização deste trabalho, na forma de bolsa de estudo.

Ao Willian R. Kenan, Jr. Institute for Engineering, Technology and Science at North Carolina State University pelo suporte financeiro ao projeto desenvolvido na North Carolina State University.

Aos amigos e familiares que sempre me encorajaram e apoiaram em todos os momentos.

ÍNDICE

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xv
NOMENCLATURA	xvii
RESUMO	xxii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA	3
1. Métodos de Separação por Adsorção em Bolhas	3
2. Modos de Operação da Coluna de Fracionamento com Espuma	7
3. Adsorção de Tensoativos na Interface Gás-Líquido	7
<i>3.1. Lei de Adsorção de Gibbs</i>	9
<i>3.2. Isoterma de Adsorção de Langmuir</i>	11
<i>3.3. Adsorção de Proteínas na Interface Gás-Líquido</i>	12
4. Espumas	15
5. Fracionamento com Espuma	21
<i>5.1. Métodos de preparação de espuma</i>	21
<i>5.2. Determinação do Diâmetro das Bolhas na Coluna de Líquido</i>	22
<i>5.3. Determinação do Perfil de Fração de Líquido na Coluna de Espuma</i>	25

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
<i>5.4. Desenvolvimento de Processos de Separação Utilizando Colunas de Bolhas e de Espuma</i>	25
5.4.1. Colunas de Fracionamento com Espuma Operando em Batelada	26
5.4.2. Colunas de Fracionamento Operando em Semi-Batelada	26
5.4.3. Colunas de Fracionamento Operando em Contínuo	27
6. Modelos Matemáticos para o Fracionamento em Colunas de Bolhas e de Espuma	28
6.1. Velocidade de Afinamento dos Filmes	28
6.2. Velocidade de Escoamento nas Bordas Plateau	29
6.3. Modelos para a Drenagem da Coluna de Espuma	30
6.4. Modelo para a Variação da Concentração de Tensoativo na Coluna de Líquido	34
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	35
1. Materiais	35
2. Métodos	36
2.1. Preparação das Soluções	36
2.2. Determinação da Concentração de Proteína	36
2.3. Determinação do Diâmetro das Bolhas na Coluna de Líquido	38
2.4. Operação da Coluna de Fracionamento com Espuma	40
2.4.1. Fracionamento Semi-batelada de Soluções de Albumina do Soro Bovino	40
2.4.2. Fracionamento Contínuo de Soluções de Albumina do Soro Bovino	41

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
2.4.2.1. Operação normal da coluna de fracionamento com espuma	42
2.4.2.2. Operação da coluna de fracionamento com utilização de solução tampão para a lavagem da coluna de espuma	44
2.4.2.3. Operação da coluna de fracionamento com um acelerador de drenagem na coluna de espuma	46
2.4.2.4. Fracionamento com espuma com vazão de gás em pulsos	48
2.4.2.5. Operação da coluna de fracionamento com alimentação na coluna de espuma	48
CAPÍTULO IV - MODELOS MATEMÁTICOS	51
1. Determinação da Concentração do Tensoativo na Coluna de Líquido para o Fracionamento com Espuma Semi-Batelada	51
1.1. <i>Balanço Global de Massa na Coluna de Líquido</i>	52
1.2. <i>Balanço de Massa para o Tensoativo na Coluna de Líquido</i>	52
1.3. <i>Balanço de Massa para o Tensoativo na Superfície das Bolhas</i>	58
1.4. <i>Resolução das Equações do Balanço de Massa</i>	61
2. Determinação da Concentração de Tensoativos na Coluna de para o Fracionamento com Espuma Semi-Batelada de uma Mistura de Surfatantes	65

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
<i>2.1. Balanço de Massa para cada Tensoativo na Coluna de Líquido</i>	65
<i>2.2. Balanço de Massa para cada Surfatante na Região ao Redor das Bolhas</i>	66
<i>2.3. Resolução das Equações do Balanço de Massa para o Fracionamento com Espuma de uma Mistura de Três Surfatantes</i>	68
3. Modelo para a Determinação das Concentrações de Tensoativo nas Colunas de Líquido e de Espuma para o Fracionamento Contínuo com Espuma	70
<i>3.1. Balanço Global de Massa na Coluna de Líquido</i>	70
<i>3.2. Balanço de Massa para o Surfatante na Coluna de Líquido</i>	71
<i>3.3. Balanço de Massa na Superfície das Bolhas de Gás</i>	72
<i>3.4. Balanço de Massa na Coluna de Espuma</i>	74
<i>3.4.1. Balanço de Massa na Região Superficial</i>	75
<i>3.4.2. Balanço Global de Massa nos Filmes</i>	75
<i>3.4.3. Balanço Global de Massa nas Bordas Plateau</i>	76
<i>3.4.4. Balanço de Massa para o Tensoativo na Interface Gás-Líquido</i>	77
<i>3.4.5. Balanço de Massa para o Surfatante Presente nos Filmes</i>	77
<i>3.4.6. Balanço de Massa para o Surfatante nas Bordas Plateau</i>	78

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
<i>3.5 Condições de Contorno das Equações do Balanço de Massa</i>	79
<i>3.6 Resolução das Equações do Balanço para as Colunas de Líquido e de Espuma</i>	79
4 Fracionamento com Espuma Considerando o Número de Bolhas na Coluna de Espuma como Constante	81
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
1. Fracionamento Semi-Batelada de Soluções de Albumina do Soro Bovino	86
<i>1.1. Diâmetro das Bolhas na Coluna de Líquido</i>	86
<i>1.2. Altura da Coluna de Líquido</i>	91
<i>1.3. Vazão de Líquido Proveniente do Colapso da Espuma</i>	95
<i>1.4. Concentração de Proteína na Coluna de Líquido</i>	99
<i>1.5. Concentração de Proteína na Espuma</i>	103
<i>1.6. Utilização de Constritores de Área na Coluna de Espuma</i>	108
2. Fracionamento Contínuo de Soluções de Albumina do Soro Bovino	113
<i>2.1. Efeito da Concentração de Alimentação sobre o Fracionamento com Espuma</i>	116
<i>2.2. Efeitos da Velocidade Superficial do Gás e da Vazão de Alimentação</i>	119

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
<i>2.3. Efeitos dos Fluxos Concorrentes e Contracorrentes entre o Líquido e as Bolhas na Coluna de Líquido sobre o Desempenho da Coluna de Fracionamento</i>	127
<i>2.4. Influência da Altura da Coluna de Líquido sobre o Fracionamento com Espuma</i>	129
<i>2.5. Modos de Operação da Coluna de Fracionamento</i>	131
2.5.1. Efeito da Concentração Inicial de Proteína na Coluna de Líquido Sobre as Variáveis de Resposta do Fracionamento com Espuma	132
2.5.2. Operação com Lavagem da Coluna de Espuma	134
2.5.3. Operação com Aceleração da Drenagem da Coluna de Espuma	135
2.5.4. Operação com Alimentação do Gás em Pulsos	137
2.5.5. Operação com Alimentação na Coluna de Espuma	139
2.5.5.1. Influência da posição de alimentação	139
2.5.5.2. Influência da vazão de alimentação e da velocidade superficial do gás	140
2.5.5.3. Influência da altura da coluna de espuma	143
3. Resultados dos Modelos Matemáticos para a Coluna de Fracionamento com Espuma	145

<i>Assunto</i>	<i>Página</i>
<i>3.1. Comparação entre as Variações Experimentais e Simuladas da Concentração do Tensoativo na Coluna de Líquido com o Tempo para o Fracionamento com Espuma Semi-Batelada</i>	145
<i>3.2. Fracionamento com Espuma Semi-Batelada de uma Mistura de Três Surfatantes</i>	153
<i>3.3. Variação da Concentração Superficial nas Colunas de Líquido e Espuma</i>	158
<i>3.4. Modelo para a Drenagem da Espuma Considerando o Número de Bolhas na Coluna de Espuma como Constante</i>	159
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	165
1. Conclusões	
<i>1.1. Fracionamento de Soluções de Albumina do Soro Bovino em Coluna Operando em Semi-Batelada</i>	165
<i>1.2. Fracionamento de Soluções de Albumina do Soro Bovino em Coluna Operando em Contínuo</i>	166
<i>1.3. Modelagem</i>	167
2. Sugestões	168
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170
APÊNDICE A1	183
APÊNDICE A2	198
APÊNDICE A3	201
ABSTRACT	202

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
– Figura 1 - Esquema da classificação dos processos de separação pela adsorção em bolhas	4
– Figura 2 - Esquema de um aminoácido protéico	6
– Figura 3 - Esquema dos modos de operação da coluna de fracionamento com espuma	8
– Figura 4 - Esquema da variação das concentrações do solvente e do soluto na região da interface entre duas fases	9
– Figura 5 - Isoterma de adsorção de albumina do soro bovino em tampão fosfato pH 7,0 e força iônica de 0,1 M	14
– Figura 6 - Esquema das regiões que compõe as espumas poliédricas	16
– Figura 7 - Esquema da drenagem do filme para a borda Plateau	18
– Figura 8 - Esquema da espuma utilizado por Desai e Kumar (1983) para a determinação do balanço de massa na espuma	31
– Figura 9 - Esquema da coluna de fracionamento com espuma	37
– Figura 10 - Esquema da montagem experimental utilizada para a determinação do diâmetro das bolhas na coluna de líquido	39
– Figura 11 - Esquema da operação da coluna em modo normal	43
– Figura 12 - Esquema da operação de fracionamento contínuo com espuma de soluções de BSA com lavagem da coluna de espuma	45

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
– Figura 13 - Esquema da coluna de fracionamento operando com um acelerador de drenagem do leito de espuma	47
– Figura 14 - Coluna de fracionamento com espuma operando com a alimentação de solução protéica na coluna de espuma	49
– Figura 15 - Esquema da coluna de líquido e da região superficial das bolhas	53
– Figura 16 - Esquema da determinação da concentração superficial do tensoativo na saída da coluna de líquido	63
– Figura 17 - Fluxograma para a resolução das equações do balanço de massa para o tensoativo na coluna de líquido e na superfície das bolhas	64
– Figura 18 - Esquema das regiões da coluna de espuma	75
– Figura 19 - Fluxograma para a resolução das equações dos balanços de massa na coluna de líquido	80
– Figura 20 - Distribuição do diâmetro das bolhas presentes na coluna de líquido	88
– Figura 21 - Variação do diâmetro médio de Sauter com o tempo para o fracionamento com espuma semi-batelada de soluções de BSA com concentração inicial de 100 mg/l	89
– Figura 22 - Variação da altura da coluna de líquido com o tempo tendo como parâmetro a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 100 mg/l	92
– Figura 23 - Variação da altura da coluna de líquido com o tempo tendo como parâmetro a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 300 mg/l	93

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
– Figura 24 - Comportamento da vazão de líquido proveniente do rompimento da espuma com o tempo. Concentração inicial de proteína de 100 mg/l	96
– Figura 25 - Comportamento da vazão de líquido proveniente do rompimento da espuma com o tempo. Concentração inicial de proteína de 300 mg/l	97
– Figura 26 - Variação da concentração de albumina do soro bovino na coluna de líquido com o tempo e velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 100 mg/l	100
– Figura 27 - Variação da concentração de albumina do soro bovino na coluna de líquido com o tempo e velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 300 mg/l	101
– Figura 28 - Variação da concentração de proteína na espuma com o tempo e com a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de BSA de 100 mg/l	104
– Figura 29 - Variação da concentração de proteína na espuma com o tempo e com a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de BSA de 300 mg/l	105
– Figura 30 - Variações da concentração de BSA na coluna de líquido com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura	109

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
– Figura 31 - Variações da altura da coluna de líquido com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura	110
– Figura 32 - Variações da vazão de líquido na espuma com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura	111
– Figura 33 - Variações da concentração de BSA na espuma com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura	112
– Figura 34 - Influência do tempo sobre o processo de fracionamento com espuma	115
– Figura 35 - Influência da concentração de proteína na alimentação sobre o processo de fracionamento com espuma	117
– Figura 36 - Variações da concentração de proteína no produto de fundo da coluna de fracionamento com a velocidade superficial do gás e com a vazão de alimentação	120
– Figura 37 - Efeitos da velocidade superficial do gás e da vazão de alimentação na concentração de proteína na espuma	121
– Figura 38 - Variações na vazão do produto de fundo com a velocidade superficial do gás e com a vazão de alimentação	122
– Figura 39 - Influência da vazão da alimentação e da velocidades superficial do gás sobre a vazão de líquido na espuma	123

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
– Figura 40 - Modificações nos valores de recuperação de proteína na coluna de fracionamento com a velocidade superficial do gás com a vazão de alimentação	124
– Figura 41 - Efeito da posição de alimentação na coluna de líquido sobre o desempenho de fracionamento	128
– Figura 42 - Influência da altura da coluna de líquido sobre o desempenho do fracionamento com espuma	130
– Figura 43 - Efeito da concentração inicial de proteína na coluna de líquido sobre as variáveis de resposta do fracionamento com espuma	133
– Figura 44 - Variação com o tempo das variáveis de resposta do fracionamento com espuma com a alimentação do gás em pulsos	138
– Figura 45 - Efeito da velocidade superficial do gás nas variáveis de resposta do fracionamento com espuma operando com alimentação na coluna de espuma	141
– Figura 46 - Efeito da vazão de alimentação nas variáveis de resposta do fracionamento com espuma operando com alimentação na coluna de espuma	142
– Figura 47 - Influência da altura da coluna de espuma sobre as variáveis de resposta da coluna de fracionamento	144
– Figura 48 - Comparação entre o modelo para a variação da concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada de uma solução de BSA com concentração inicial de 103,2 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,15 cm/s	146

*Figura**Página*

- Figura 49 - Comparação entre o modelo para a variação da
concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados
experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada
de uma solução de BSA com concentração inicial de 102,0 mg/l
e velocidade superficial do gás de 0,30 cm/s 147
- Figura 50 - Comparação entre o modelo para a variação da
concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados
experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada
de uma solução de BSA com concentração inicial de 101,7 mg/l
e velocidade superficial do gás de 0,45 cm/s 148
- Figura 51 - Comparação entre o modelo para a variação da
concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados
experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada
de uma solução de CTAB com concentração inicial de 72,9 mg/l
e velocidade superficial do gás de 0,17 cm/s 151
- Figura 52 - Equilíbrio de adsorção na coluna de líquido 152
- Figura 53 - Variações das concentrações de C12E5, C12E8 e
C16E8 na coluna de líquido com o tempo 155
- Figura 54 - Variações das concentrações de C12E5, C12E8 e
C16E8 na saída da coluna de líquido com o tempo 156
- Figura 55 - Perfis axiais das concentrações de C12E5, C12E8 e
C16E8 para três valores de tempo a partir do início do
fracionamento com espuma 157
- Figura 56 - Perfis simulados de concentração de albumina do
soro bovino na coluna de espuma 160

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
– Figura 57 - Comparação entre os valores de enriquecimento obtidos utilizando o modelo de Brown et al. (1990), o modelo considerando o número de bolhas constante e os valores experimentais de Brown et al. (1990)	162
– Figura 58 - Variação do diâmetro das bolhas de gás na coluna de espuma tendo como parâmetro a velocidade superficial do gás	163

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela</i>	<i>Página</i>
- Tabela 1 - Fração de gás na coluna de líquido para o início do fracionamento com espuma de soluções de albumina do soro bovino	94
- Tabela 2 - Volume de líquido removido da coluna durante o fracionamento de soluções de BSA com concentração inicial de 100 e 300 mg/l	98
- Tabela 3 - Valores de volume de líquido que permanece na coluna de líquido após ao término do fracionamento	102
- Tabela 4 - Valores de recuperação e de enriquecimento obtidos para o fracionamento semi-batelada de soluções de BSA	107
- Tabela 5 - Distribuição da alimentação entre as correntes de topo e de fundo da coluna de fracionamento com espuma	126
- Tabela 6 - Valores de referência do fracionamento com espuma	131
- Tabela 7 - Valores das variáveis fracionamento de proteína com espuma utilizando a introdução de tampão na coluna de espuma	135
- Tabela 8 - Valores em estado estacionário do fracionamento de proteína com espuma utilizando um sifão na coluna de espuma	136
- Tabela 9 - Valores em estado estacionário do fracionamento de proteína com espuma utilizando vazão de gás em pulsos	137
- Tabela 10 - Efeito da posição de alimentação na coluna de espuma sobre os valores do estado estacionário do fracionamento com espuma	140

<i>Tabela</i>	<i>Página</i>
- Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de Langmuir para os tensoativos C12E5, C12E8 e C16E8	154

NOMENCLATURA

a - Atividade

$\hat{a}$ - Área Ocupada por uma Molécula na Monocamada

$\hat{a}_A$, $\hat{a}_B$ e $\hat{a}_C$ - valor de $\hat{a}$ para os Tensoativos A, B e C

$\hat{a}_j$ - Área Ocupada por Molécula do Tensoativo j na Monocamada

a_p - Área das Bordas Plateau

a_{po} - Área das Bordas Plateau no Início da Coluna de Espuma

A_b - Área de uma Bolhas de Gás

A_c - Área da Seção Transversal da Coluna de Fracionamento

A_f - Área dos Filmes

C_o - Concentração de Proteína no Início dos Experimentos

C_b - Concentração do Tensoativo no Seio do Líquido

C_b^n - Concentração do Tensoativo na Coluna de Líquido no Tempo t

C_b^{n+1} - Concentração do Tensoativo na Coluna de Líquido no Tempo $t+\Delta t$

C_{bA} , C_{bB} e C_{bC} - Concentrações dos Tensoativos A, B e C na Coluna de Líquido

C_{bi} - Concentração do Tensoativo i na Coluna de Líquido

C_d - Concentração de Tensoativo no Líquido Drenado da Coluna de Espuma

C_f - Concentração de Tensoativo na Solução Arrastada da Coluna de Líquido

C_{fm} - Concentração de Tensoativo nos Filmes

C_I - Concentração de Tensoativo na Alimentação

C_{nb} - Concentração do Tensoativo n no Seio do Líquido

- C_O - Concentração de Tensoativo no Produto de Fundo
 C_P - Concentração de Tensoativo nas Bordas Plateau
 C_s - Concentração do Tensoativo na Sub-Camada de Adsorção
 C_{si} - Concentração do Tensoativo i na Sub-Camada de Adsorção
 C_T - Concentração de Tensoativo na Espuma
 d_b - Diâmetro Médio das Bolhas
 d_{bi} - Diâmetro das Classes de Distribuição do Diâmetro das Bolhas
 d_b^n - Diâmetro Médio das Bolhas no Tempo t
 D - Vazão Volumétrica de Líquido Drenado da Coluna de Espuma
 D_i - Coeficiente de Difusão do Tensoativo
 F - Vazão Volumétrica de Solução Arrastada da Coluna de Líquido
 F_i - Vazão Volumétrica de Líquido na Região Intersticial da Espuma
 F_s - Vazão Volumétrica de Líquido na Região Superficial da Espuma
 g - Aceleração da Gravidade
 H - Altura da Coluna de Líquido
 H^n - Altura da Coluna de Líquido no Tempo t
 H_f - Altura da Coluna de Espuma
 I - Vazão de Alimentação
 K - Constante de Equilíbrio da Adsorção
 K_A, K_B e K_C - Constante de Equilíbrio da Adsorção dos Tensoativos A, B e C
 K_j - Constante de Equilíbrio da Adsorção do Tensoativo j
 k_{La} - Coeficiente Volumétrico de Transferência de Massa
 $(k_{La})_i$ - Coeficiente Volumétrico de Transferência de Massa do Tensoativo i
 $(k_{La})_A, (k_{La})_B$ e $(k_{La})_C$ - Valores de k_{La} para os Tensoativos A, B e C
 $(k_{La})_f$ - Valor de k_{La} na Coluna de Espuma
 l - Comprimento de uma Borda Plateau
 m - Expoente na Equação de Richardson e Zaki

- m_{cl} - Massa de Tensioativo Presente na Coluna de Líquido
 $\dot{m}_d$ - Vazão Mássica de Tensioativo no Líquido Drenado da Coluna de Espuma
 $\dot{m}_f$ - Vazão Mássica de Tensioativo na Solução Arrastada da Coluna de Líquido
 $\dot{m}_i$ - Vazão Mássica de Tensioativo na Região Intersticial da Espuma
 $\dot{m}_1$ - Vazão Mássica de Tensioativo na Alimentação
 $\dot{m}_O$ - Vazão Mássica de Tensioativo no Produto de Fundo
 $\dot{m}_s$ - Vazão Mássica de Tensioativo na Região Superficial da Espuma
 n_i - Fração de Bolhas com Diâmetro d_{bi}
 n_f - Número de Filmes Formados por Bolha
 n_p - Número de Bordas Plateau Formadas por Bolhas
 N - Número de Bolhas de Gás por Unidade de Volume da Coluna de Espuma
 NT - Número de Tensioativos Presentes na Coluna de Líquido
 N_0 - Valor de N no Início da Coluna de Espuma
 O - Vazão do Produto de Fundo
 P - Pressão
 Q - Vazão Volumétrica do Gás
 R - Raio das Bolhas
 R_g - Constante dos Gases
 Re_s - Número de Reynolds
 R_p - Raio de Curvatura das Bordas Plateau
 t - Tempo
 T - Vazão Volumétrica de Líquido na Espuma
 T_p - Temperatura
 T_1 - Tempo com Vazão de Gás Diferente de Zero
 T_2 - Tempo com Vazão de Gás Igual a Zero
 u - Velocidade de Drenagem das Bordas Plateau

u_0 - Velocidade de Drenagem das Bordas Plateau no Início da Coluna de Espuma

U_t - Velocidade Terminal

v - Velocidade de Ascensão das Bolhas de Gás

V - Volume da Coluna de Líquido

V_a - Velocidade de Afinamento dos Filmes

V_b - Volume de uma Bolha de Gás

V_g - Velocidade Superficial do Gás

V_l - Velocidade Superficial do Líquido

X_f - Espessura dos Filmes

X_{fo} - Espessura dos Filmes no Início da Coluna de Espuma

z - Posição Axial

LETRAS GREGAS

β - Coeficiente que Corrige o Efeito da Viscosidade Superficial

δ - Diâmetro equivalente dos Capilares que formam as Bordas Plateau

Δt - Incremento do Tempo

ε_0 - Fração de Líquido no Início da Coluna de Espuma

ε_g - Fração de Gás

ε_l - Fração de Líquido

ϕ_{fo} - Fração de Líquido Presente nos Filmes no Início da Coluna de Espuma

γ - Tensão Superficial

Γ - Concentração Superficial do Tensoativo

Γ_i - Concentração Superficial do Tensoativo i

Γ_m - Concentração Superficial Média do Tensoativo

Γ_n - Concentração Superficial do Tensoativo n

$\Gamma_{saída}$ - Concentração Superficial do Tensoativo na Saída da Coluna de Líquido

Γ_A , Γ_B e Γ_C - Concentrações Superficiais dos Tensoativos A, B e C.

$\Gamma_{\text{saída}}$ - Concentração Superficial do Tensoativo i na Saída da Coluna de Líquido

$\Gamma_{\text{saída}}^n$ - Valor de $\Gamma_{\text{saída}}$ no Tempo t

Γ_{solute} - Concentração Superficial do Solute

Γ_{solvente} - Concentração Superficial do Solvente

η - Frequência de Formação das Bolhas de Gás

μ - Potencial Químico

μ_f - Viscosidade do Líquido

μ_i - Pontencial Químico do Tensoativo i

μ_0 - Potencial Químico de Referência

μ_{solute} - Potencial Químico do Solute

μ_{solvente} - Potencial Químico do Solvente

ρ - Densidade

ρ_g - Densidade do Gás

ρ_l - Densidade do Líquido

τ - Tempo Durante a Ascensão das Bolhas de Gás na Coluna de Líquido

RESUMO

O fracionamento com espuma foi utilizado para o enriquecimento e recuperação de soluções de albumina do soro bovino (BSA). A coluna de fracionamento foi operada em contínuo e em semi-batelada. Na operação contínua obteve-se enriquecimentos de 2 a 40 vezes e recuperações de 60 a 98%. Nestes experimentos foram investigados as influências da vazão e concentração de proteína na alimentação, da velocidade superficial do gás, das alturas da coluna de líquido e de espuma e da posição da alimentação sobre a eficiência do processo. O enriquecimento apresentou maiores valores para baixas concentrações e vazões de alimentação, não sendo muito sensível a variações da velocidade superficial do gás. A recuperação aumenta tanto com a diminuição da vazão de alimentação quanto com o aumento da velocidade superficial do gás.

Na operação semi-batelada os valores médios do enriquecimento ficaram entre 1,3 e 3,1. A recuperação total de proteína variou de 73 a 90%. O enriquecimento aumentou com a diminuição da velocidade superficial do gás enquanto que a recuperação aumentou com a elevação dos valores da concentração inicial de proteína e da velocidade superficial do gás.

Desenvolveu-se um modelo matemático para a determinação das variações da concentração do tensoativo na coluna de líquido com o tempo. Os resultados simulados foram comparados com dados experimentais do fracionamento com espuma semi-batelada de soluções de BSA e de brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTAB), apresentando uma boa concordância entre estes valores. Um modelo suplementar foi desenvolvido para a predição das mudanças nas concentrações de uma mistura de surfatantes na coluna de líquido com o tempo.

Para colunas de fracionamento operando em contínuo, foram desenvolvidos dois modelos. O primeiro modelo representou a drenagem da coluna de espuma, considerando-se o número de bolhas por unidade de volume da coluna de espuma como constante. Este modelo foi simulado e os resultados foram comparados com os dados obtidos no fracionamento contínuo de soluções de BSA. Os valores simulados representaram qualitativamente os dados experimentais. O segundo modelo possibilitou a determinação da concentração superficial do tensoativo em diferentes posições axiais na coluna de líquido e de espuma.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As leis ambientais restringem cada vez mais a quantidade de rejeitos orgânicos que podem ser descartados pelas indústrias. Assim, os processos utilizados para o tratamento de águas residuais têm recebido maior atenção. Indústrias como as processadoras de alimentos, fabricantes de bebidas, destilarias e as indústrias farmacêuticas produzem uma grande quantidade de águas residuais ricas em materiais biológicos tais como proteínas, aminoácidos e peptídeos, vitaminas, células e outros produtos que deveriam ser removidos e que podem ser utilizados para a alimentação animal. Em geral, estes produtos são descartados na forma diluída, o que dificulta sua recuperação.

Para se ilustrar a quantidade de proteína descartada por um destes processos, a indústria de processamento de batata produz cerca de 35 bilhões de litros de águas residuais por ano com 38 milhões de quilos de proteína presentes nestes resíduos (Brown, 1988).

Os resultados em escala laboratorial indicam que o fracionamento em colunas de bolhas e espuma seria um método indicado para a recuperação de materiais com atividade superficial de soluções diluídas, tais como proteínas (Uraizee e Narsimhan, 1990 e Zlokarnik, 1990). Este processo apresenta a vantagem do baixo custo de instalação e de operação, podendo ser utilizado para a recuperação de proteína de soluções diluídas onde outros processos seriam economicamente inviáveis (Brown, 1988).

Apesar do grande potencial de uso do fracionamento com espuma, não

há relatos na literatura de colunas operando em escala industrial. Isto se deve principalmente ao pouco conhecimento da influência das condições operacionais na eficiência do processo e à falta de modelos matemáticos úteis na ampliação da escala das colunas de fracionamento com espuma.

Este trabalho tem como objetivos a avaliação experimental do efeito de variáveis operacionais no fracionamento de albumina de soro bovino (BSA) em colunas de bolhas e de espuma e o desenvolvimento de modelos matemáticos para a predição do comportamento de colunas de fracionamento operando tanto em semi-batelada como em contínuo. Nos processos de recuperação semi-batelada de soluções de BSA estudou-se a influência do diâmetro das bolhas de gás da coluna de líquido, da velocidade superficial do gás, da concentração inicial de proteína e da utilização de constritores de área na coluna de espuma sobre a eficiência do processo de fracionamento, em termos da concentração de proteína na coluna de líquido e na espuma e da vazão de espuma produzida. Nos processos de recuperação em contínuo de soluções de BSA avaliou-se o efeito da velocidade superficial do gás, da concentração e da vazão de alimentação da solução protéica, das alturas das colunas de líquido e de espuma e de diferentes modos de operação na eficiência do processo de fracionamento, em termos da recuperação e enriquecimento de proteína na espuma e da concentração e vazão de proteína no produto de fundo da coluna. Para predizer as variações com o tempo na concentração do tensoativo em sistemas puros e nas concentrações individuais de uma mistura de tensoativos na coluna de líquido, desenvolveu-se modelos matemáticos a partir de balanços de massa na coluna de líquido e na superfície das bolhas de gás. Para colunas de fracionamento operando em contínuo, desenvolveu-se modelos matemáticos que possibilitaram a predição da fração de líquido na coluna de espuma e da concentração superficial do tensoativo em diferentes posições axiais nas colunas de líquido e de espuma.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

Para uma melhor compreensão dos fenômenos associados com o fracionamento de tensoativos com espuma será apresentada uma revisão da literatura sobre os principais aspectos relacionados com este processo.

1. Métodos de Separação por Adsorção em Bolhas

Existem diversos métodos de separação baseados na adsorção de compostos na superfície de bolhas. Uma classificação destes métodos foi apresentada por Lemlich (1972) na tentativa de se homogeneizar a nomenclatura utilizada. Esta classificação é apresentada na Figura 1.

Desta forma, existem quatro grandes grupos de processos de separação por adsorção em bolhas: fracionamento com espuma, flotação, sublatação com solvente e fracionamento com bolhas.

Na sublatação com solvente e no fracionamento com bolhas, o material a ser separado adsorve na superfície das bolhas que ascendem na coluna de líquido que contém o material. As bolhas se rompem quando atingem o topo da coluna de líquido, liberando o material adsorvido que assim pode ser recuperado. Estes dois processos se diferem pela presença de uma camada de líquido imiscível no topo da coluna de líquido no processo de sublatação com solvente. Esta camada tem a finalidade de reter o material adsorvido na superfície das bolhas de gás.

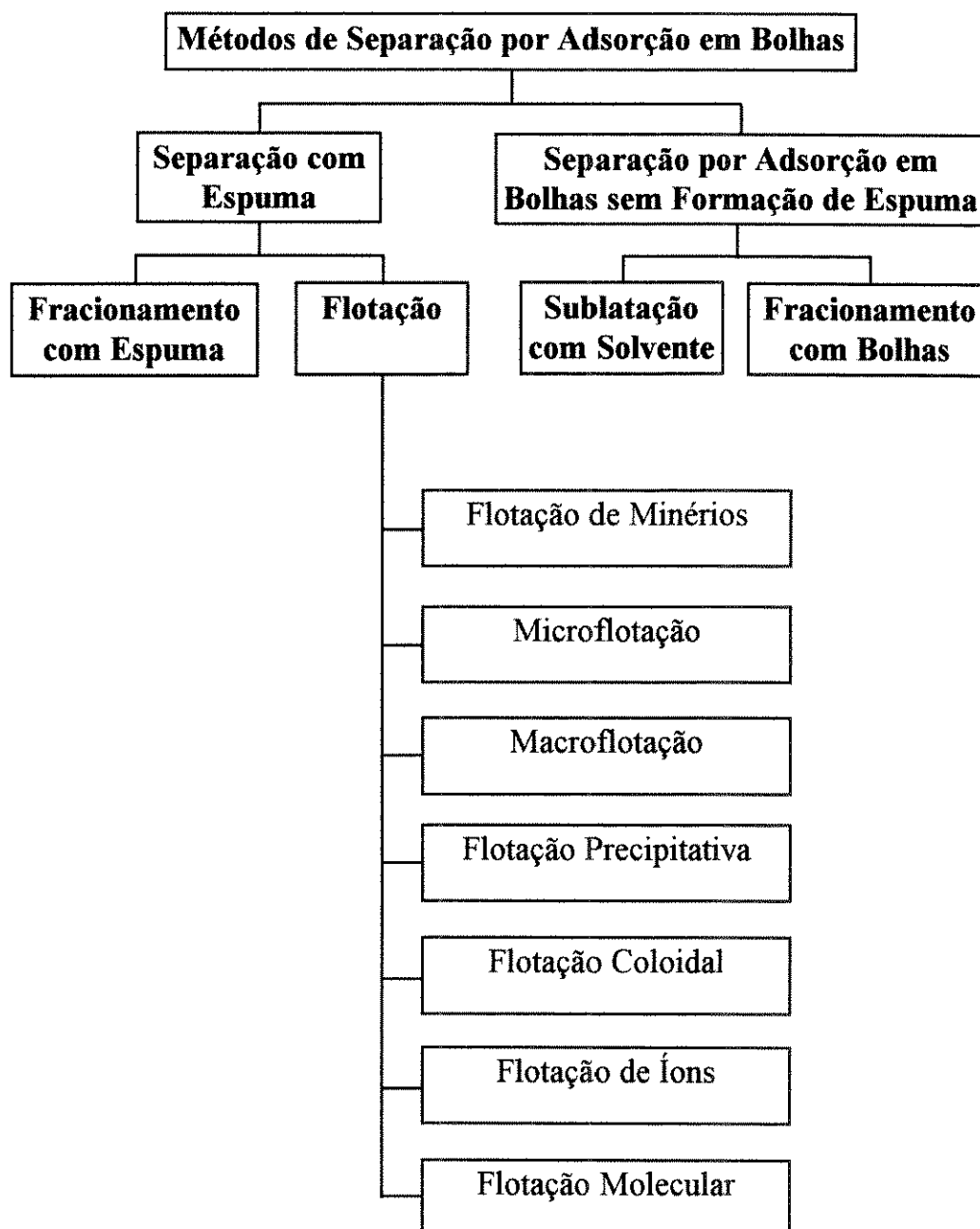


Figura 1 - Esquema da classificação dos processos de separação pela adsorção em bolhas (Lemlich, 1972).

O fracionamento com espuma e a flotação apresentam a adsorção do material a ser separado na superfície das bolhas de gás que ascendem na coluna de solução que contém o material de interesse. Na saída desta coluna de líquido ocorre a formação de uma coluna de espuma. O material adsorvido pode ser recuperado pelo rompimento das bolhas de gás que formam a espuma. Estes dois processos se diferenciam pela forma na qual o material de interesse se encontra. No fracionamento com espuma o material se encontra dissolvido no líquido enquanto que na flotação este material se encontra na forma particulada.

Os processos de separação por adsorção em bolhas tem sido empregados para a separação de materiais biológicos. A flotação foi utilizada para a recuperação de células do meio de cultura (Parthasarathy et al., 1988; Bahr et al., 1991; Bahr e Schügerl, 1992, Tybussek et al., 1994 e Husband et al., 1994), para a separação de α -amilase após a sua partição em HPMC (Miranda e Berglund, 1992) e para a recuperação de penicilina após a sua complexação com surfatantes (Gehle e Schügerl, 1984a). O fracionamento com bolhas tem sido utilizado para a concentração e separação de proteínas (DeSouza et al., 1991 e Montero et al., 1992). O fracionamento com espuma é o objeto de interesse deste trabalho e os artigos relacionados com este processo serão apresentados na seção 5 da revisão da literatura.

O processo de fracionamento com espuma tem sido utilizado para a recuperação ou para a separação de proteínas de soluções diluídas. Proteínas são heteropolímeros cujas unidades básicas são os aminoácidos. Dos diversos aminoácidos presentes na natureza, somente 20 estão presentes na estrutura das proteínas (Farfan, 1990). A estrutura dos aminoácidos protéicos, com exceção da prolina, é dada por

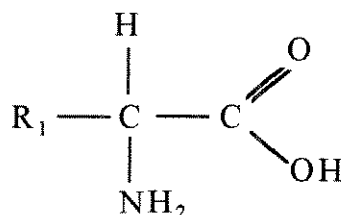


Figura 2 - Esquema de um aminoácido protéico.

sendo que o grupo R_1 pode ser apolar, polar não iônico e polar iônico.

Os aminoácidos ligam-se entre si pela reação de condensação entre o OH da carboxila e o α -amino grupo. Esta ligação é conhecida como ligação peptídica. O número de cada aminoácido e sua posição na cadeia da proteína é denominada de estrutura primária. Esta primeira estruturação da proteína é de muita importância, pois é ela quem determina a forma da molécula. A estrutura secundária é definida como um primeiro grau de ordenação espacial da cadeia da proteína e pode ser da forma de hélices, anel pentagonal, fitas zigue-zague e folhas sanfonadas paralelas e antiparalelas. A interação responsável pela manutenção desta estrutura são as pontes de hidrogênio entre o oxigênio do grupo carboxila e o hidrogênio do grupo amino. A cadeia polipeptídica tende a se enrolar formando estruturas mais ou menos esféricas, denominadas de globulares, ou com forma cilíndrica, conhecidas como fibrosas. Estes são os principais tipos de estrutura terciária das proteínas.

Devido a diversidade dos grupos R_1 dos aminoácidos, existem regiões na superfície das proteínas com caráter polar e outras com uma certa tendência apolar. Estas diferentes regiões conferem um comportamento tensoativo para as proteínas, o qual é necessário para a formação e estabilização de espumas. Nas espumas, a região polar se posiciona na parte aquosa, enquanto que a parte apolar se posiciona na parte gasosa.

2. Modos de Operação da Coluna de Fracionamento com Espuma

O fracionamento com espuma pode operar em três modos: batelada, semi-batelada e contínuo. A Figura 3 mostra um esquema das colunas de fracionamento para estas operações.

Na operação em batelada, uma certa quantidade de solução é admitida na coluna de fracionamento e é permitido o fluxo de gás, com um valor desejado de velocidade superficial, até que se atinja uma altura de coluna de espuma pré-determinada. Então, o suprimento de gás é interrompido e o sistema é deixado em repouso pelo tempo de drenagem desejado. O líquido é separado da espuma e é obtido uma solução concentrada em tensoativo pelo rompimento da espuma. Este tipo de operação pode ser utilizada tanto para a obtenção de dados de equilíbrio entre o material adsorvido na interface gás-líquido e o tensoativo presente na coluna de líquido quanto para o estudo da drenagem da coluna de espuma.

No fracionamento com espuma semi-batelada a solução do tensoativo é introduzida na coluna e logo após é iniciada a alimentação do gás numa vazão desejada. A espuma formada é coletada e rompida no topo da coluna de fracionamento. Neste sistema ocorre a variação com o tempo da altura da coluna de líquido, da vazão de espuma, do diâmetro das bolhas e das concentrações de tensoativo na espuma e na coluna de líquido.

O fracionamento com espuma em estado estacionário é caracterizado pela alimentação contínua da solução do tensoativo bem como pelos valores constantes com o tempo dos parâmetros do sistema.

3. Adsorção de Tensoativos na Interface Gás-Líquido

Compostos tensoativos tendem a se acumular na interface gás-

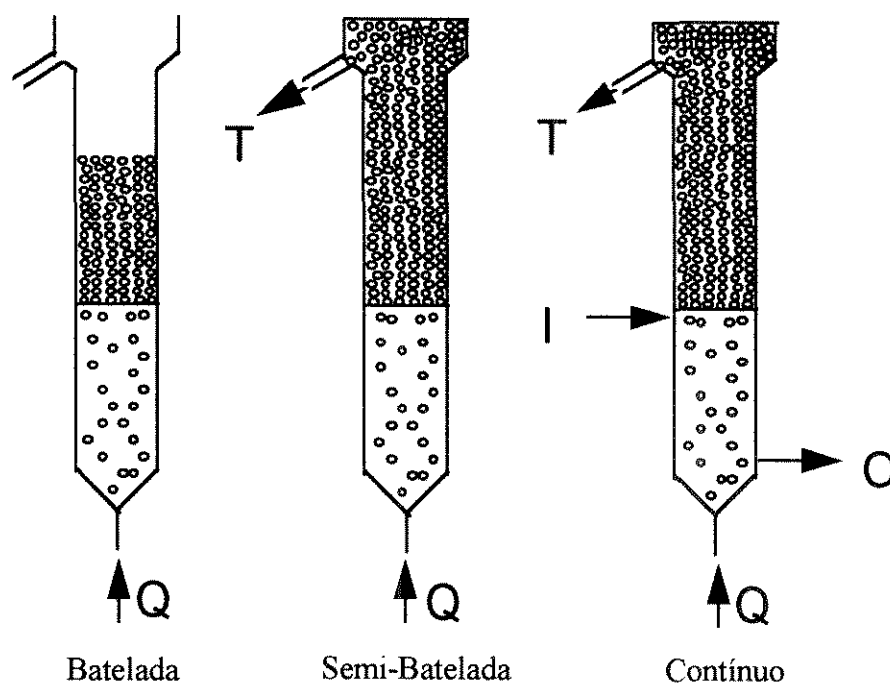


Figura 3 - Esquema dos modos de operação da coluna de fracionamento com espuma.

líquido devido a diferença de solubilidade das porções hidrofóbicas e hidrofílicas da molécula (Aubert et al., 1986). A adsorção do tensoativo é acompanhada pela diminuição da tensão superficial (Adamson, 1990).

3.1. Lei de Adsorção de Gibbs

A interface entre duas fases não é dada por um plano divisório e sim por uma região onde ocorre a variação gradual das propriedades de uma fase para a outra. A Figura 4 apresenta um esquema da variação da concentração do tensoativo e do solvente na interface do sistema. Gibbs (1895) propôs que a interface pudesse ser representada matematicamente por um plano imaginário, o qual deveria ser posicionado de forma que o excesso de superfície do solvente seja nulo.

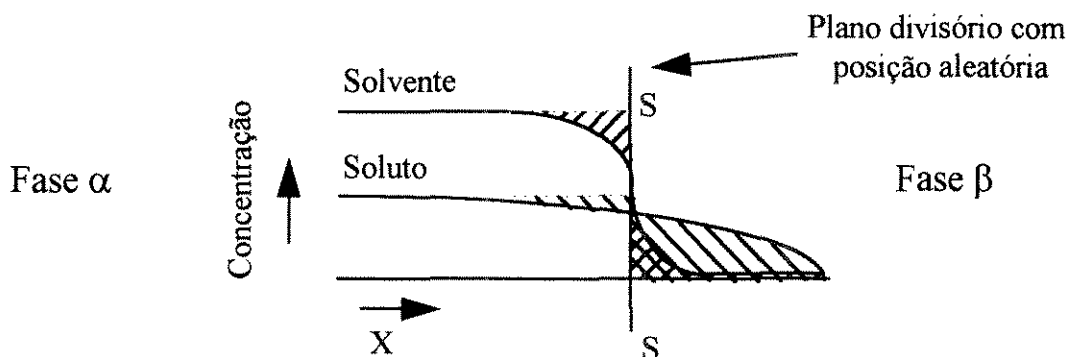


Figura 4 - Esquema da variação das concentrações do solvente e do soluto na região da interface entre duas fases. Adaptado de Adamson (1990).

Através de um balanço de energia na região interfacial, Gibbs chegou a seguinte relação para a adsorção isotérmica de compostos na interface gás-líquido

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

onde γ é a tensão superficial, Γ_i é o excesso de superfície do componente i e μ_i é o potencial químico do componente i . A equação (1) é conhecida como isoterma de adsorção de Gibbs.

Para sistemas binários (solvente e soluto), a equação (1) pode ser escrita como

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{solvente}} d\mu_{\text{solvente}} + \Gamma_{\text{soluto}} d\mu_{\text{soluto}} \quad (2)$$

onde Γ_{solvente} , Γ_{soluto} , μ_{solvente} e μ_{soluto} são os excessos de superfície e potenciais químicos do soluto e do solvente.

A posição da superfície divisória S pode ser escolhida de forma que o excesso de superfície do solvente seja nulo e, assim, a equação (2) torna-se

$$\Gamma = -\frac{d\gamma}{d\mu} \quad (3)$$

onde o subscrito “soluto” foi omitido.

No equilíbrio o potencial químico do soluto na região superficial e no seio do líquido serão iguais, e este pode ser escrito como

$$\mu = \mu_0 + R_g T_p \ln a \quad (4)$$

onde μ_0 é o potencial químico de referência, R_g é a constante dos gases, T_p é a temperatura do sistema e “ a ” é a atividade do soluto.

Substituindo a equação (4) em (3) e rearranjando, tem-se

$$\Gamma = - \left(\frac{1}{R_g T_p} \right) \left(\frac{d\gamma}{d \ln a} \right) \quad (5)$$

Para sistemas diluídos, a atividade pode ser substituída pela concentração do tensoativo no seio do líquido e a equação (5) torna-se

$$\Gamma = - \left(\frac{1}{R_g T_p} \right) \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_b} \right) \quad (6)$$

onde C_b é a concentração do soluto no seio do líquido.

A equação (6) é uma relação útil para a determinação da isoterma de adsorção de tensoativos uma vez que esta pode ser facilmente determinada a partir de dados de tensão superficial e de concentração de tensoativo no seio do líquido.

3.2. *Isoterma de Adsorção de Langmuir*

A curva de concentração superficial *versus* concentração de tensoativo no seio do líquido pode apresentar várias formas, dependendo do sistema em questão. O tipo de curva mais encontrado para tensoativos que formam apenas uma camada de adsorção é a isoterma de adsorção de Langmuir a qual, para um sistema com apenas um tensoativo, é dada por

$$\Gamma = \frac{KC_b}{\hat{a}(1 + KC_b)} \quad (7)$$

onde K é a constante de equilíbrio e $\hat{a}$ é a área ocupada por molécula presente na monocamada.

Para sistemas com mais de um tensoativo, a isoterma de Langmuir pode ser representada por (Hunter et al., 1991)

$$\Gamma_n = \frac{K_n C_{nb}}{1 + \sum_j K_j \hat{a}_j C_{nj}} \quad (8)$$

onde K_j é a constante de equilíbrio dividida pela área ocupada por molécula do componente j na monocamada. Os valores de K_j e $\hat{a}_j$ são determinados a partir de experimentos de adsorção de soluções compostas somente pelo tensoativo j .

3.3. Adsorção de Proteínas na Interface Gás-Líquido

O estudo da adsorção de proteínas na interface gás-líquido teve um grande avanço com os artigos de Graham e Phillips (Graham e Phillips, 1979 a,b,c). Nestes artigos foram estudados os comportamentos cinéticos de adsorção, as isotermas de adsorção e a conformação de β -caseína, albumina do soro bovino (BSA) e lisozima na interface ar-tampão fosfato.

As curvas cinéticas de concentração e pressão superficial para β -caseína apresentaram o mesmo formato enquanto que o mesmo não ocorreu para a lisozima. Isto se deve às diferenças de flexibilidade das cadeias de proteína: β -caseína apresenta conformação aleatória enquanto que lisozima é uma proteína globular.

A taxa de adsorção de uma proteína na interface gás-líquido pode apresentar as seguintes etapas (Graham e Phillips, 1979a):

1. Adsorção controlada pela difusão do tensoativo para a interface;

2. Adsorção com barreira positiva de energia devido a penetração e rearranjo molecular e;
3. Rearranjo estrutural.

As três proteínas estudadas por Graham e Phillips apresentaram várias camadas de adsorção para altos valores de concentração de proteína no seio do líquido. A isoterma de adsorção da albumina do soro bovino (BSA) em tampão fosfato com pH 7,0 e força iônica de 0,1 M em NaCl pode ser observada na Figura 5. A isoterma de adsorção de BSA na interface gás-líquido não apresenta uma região com saturação da superfície, ocorrendo um aumento contínuo da concentração superficial com a concentração de proteína no seio do líquido. A tensão superficial atinge um valor constante de 55 mN/m para concentrações de BSA maiores do que 5 mg/l.

Os dados cinéticos de adsorção obtidos por Graham e Phillips foram ajustados por modelos que levam em conta a existência de duas camadas de adsorção, considerando o equilíbrio entre cada camada e a concentração no seio do líquido (Guzman et al., 1986) e com a possibilidade de duas conformações da proteína na interface (Douillard e Lefebvre, 1990). Ambos os modelos levam a um bom ajuste dos dados experimentais de Graham e Phillips.

A lei de Gibbs não é válida para sistemas que possam apresentar várias camadas de adsorção devido a tensão superficial não variar após a saturação da monocamada (Douillard et al., 1993). Graham e Phillips (1979,a) calcularam o excesso de superfície de β -caseína pela lei de Gibbs Para a faixa de concentrações em que ocorre somente uma camada de adsorção e compararam com os valores experimentais, encontrando uma diferença de até duas ordens de grandeza entre os resultados. Desta forma, estes autores concluíram que a lei de Gibbs não era válida para soluções protéicas, mesma para baixas

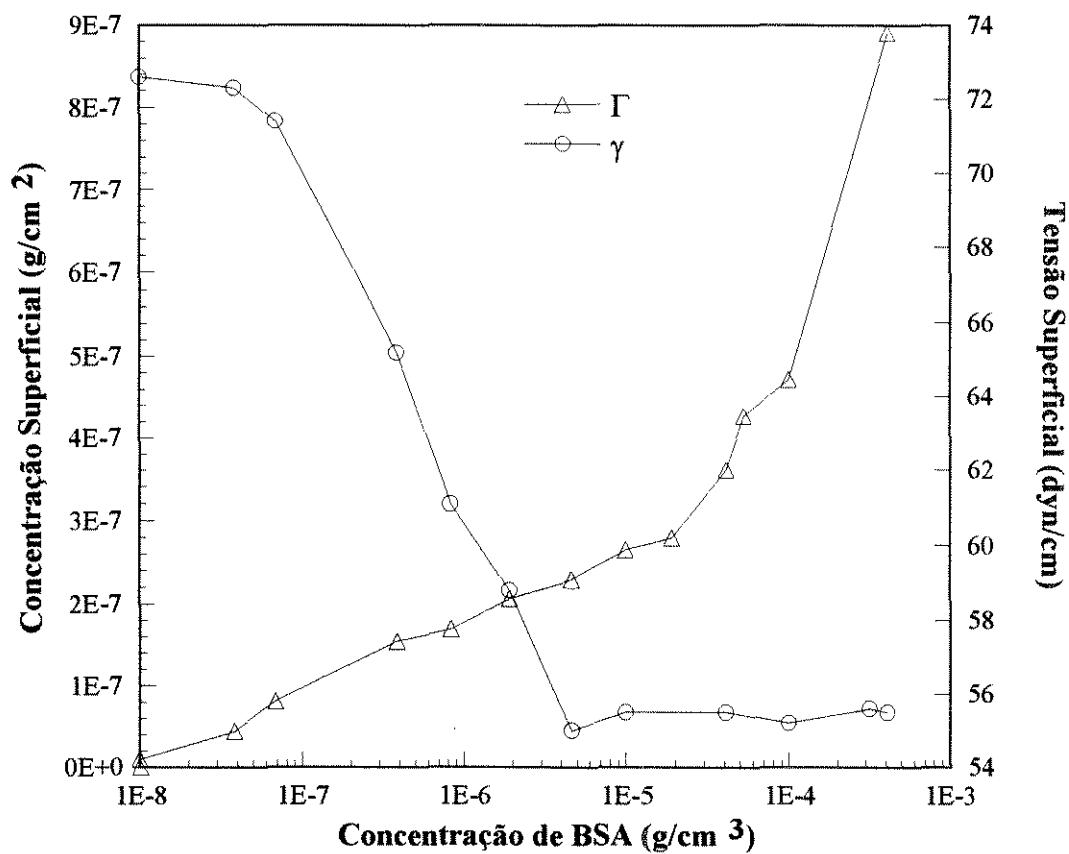


Figura 5 - Isotherma de adsorção de albumina do soro bovino em tampão fosfato pH 7,0 e força iônica de 0,1 M. Dados experimentais de Graham e Phillips (1979a).

concentrações. Hunter et al. (1990) determinaram a isoterma de adsorção de lisozima considerando a adsorção da proteína na parede do recipiente utilizado para o armazenamento da solução protéica. Os valores obtidos foram comparados com os de Graham e Phillips (1979,b) e houve uma grande variação entre os resultados para baixos valores de concentração de proteína. Douillard et al. (1993) calcularam o excesso de superfície para β -caseína e corrigiram os valores experimentais de Graham e Phillips, onde a quantidade de proteína adsorvida nas superfícies do recipiente foi subtraída da quantidade de proteína presente em solução. Os valores apresentaram a mesma ordem de grandeza, o que indica que a lei de adsorção de Gibbs pode ser utilizada para a determinação da isoterma de adsorção de proteínas para valores de concentração no seio do líquido que produzam somente uma camada de adsorção de proteína na interface gás-líquido.

4. Espumas

Espuma são dispersões gasosas em líquidos onde as bolhas de gás estão separadas por filmes finos de líquido (Wasan et al, 1992). Dependendo da fração de líquido presente na espuma as bolhas podem apresentar duas conformações. A espuma recém formada possui uma alta fração de líquido e apresenta bolhas esféricas. Com o passar do tempo de formação, a espuma perde líquido e as bolhas assumem formas polidrais para se conformarem no recipiente que as contém.

O líquido presente em espumas polidrais está distribuído em duas regiões bem distintas: os filmes e as bordas Plateau. Os filmes são as regiões de junção entre duas bolhas adjacentes enquanto que as bordas Plateau são regiões de interseção de três filmes. A Figura 6 mostra um esquema destas regiões.

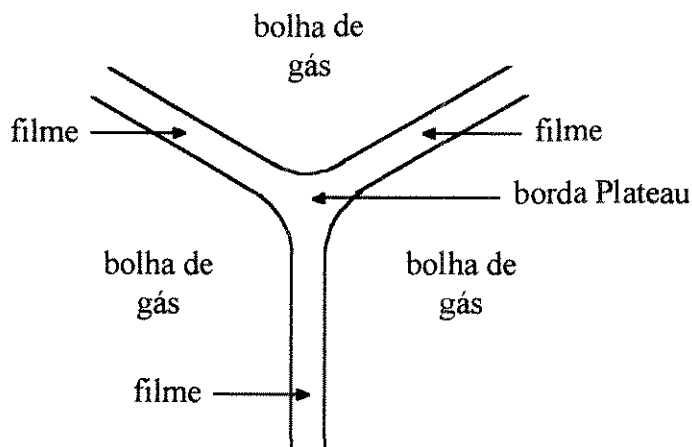


Figura 6 - Esquema das regiões que compõe as espumas poliédricas.

A geometria exata das bolhas poliedrais não é completamente determinada devido a sua complexidade. A morfologia das bolhas de igual volume que minimiza sua área superficial foi proposta por Kelvin em 1887 como sendo representada por poliedros que possuem seis faces quadradas planas e oito faces hexagonais levemente convexas. Recentemente, Weaire e Phelan (1994) propuseram uma nova geometria para as bolhas de gás na espuma. O referido poliedro, composto por 12 faces pentagonais e 2 hexagonais, resultou em uma energia de superfície 0,3 % menor que o proposto por Kelvin. Apesar destas estruturas minimizarem a energia superficial, não há comprovações experimentais da presença destes tipos de geometria de bolhas de gás em uma coluna de espuma. Outro fator que dificulta a determinação da forma das bolhas é a distribuição de diâmetro encontrado no caso de espumas reais. Uma geometria que representa relativamente bem as bolhas de espuma é a de dodecaedros com faces pentagonais. Esta geometria é a mais utilizada para a modelagem da coluna de espuma devido a sua relativa simplicidade.

Em coluna de fracionamento com espuma, as bolhas com geometria esférica existem somente numa região próxima a interface das colunas de líquido e de espuma (Leonard e Lemlich, 1965; Sebba, 1987 e Khaskova e Kruglyakov, 1989). Desta forma, as bolhas de gás podem ser consideradas como poliédricas em toda a extensão da coluna de espuma.

Durante a formação da espuma, as bolhas esféricas se aproximam expulsando parte do líquido entre elas. Quando a distância entre o centro das bolhas é próxima do diâmetro das bolhas esféricas, a espuma muda de geometria com a formação dos filmes. Um filme é composto por duas camadas superficiais separadas pelo líquido (Joye et al., 1992). Devido a aproximação das bolhas ocorre uma tensão normal nos filmes. Desta forma, se os filmes forem deformáveis, suas superfícies podem se alterar, apresentando uma forma concava (Manev et al., 1984; Ivanov et al., 1985; Malhotra e Wasan, 1987 e Joye et al, 1992).

A mobilidade dos filmes depende de fatores como a viscosidade dilatacional, da viscosidade superficial e de possíveis gradientes de tensão superficial nos filmes (Jeelani e Hartland, 1994). Portanto, filmes com superfícies de baixa mobilidade não apresentam a forma concava. Filmes com raios menores do que 10^{-4} m não se deformam para assumir a forma concava sendo que o mesmo ocorre com filmes formados a altas concentrações de tensoativo (Wasan et al., 1992).

Os filmes concavos são drenados e a distância entre as superfícies diminui. Quando a espessura do filme atinge 2000 Å, a ondulação do filme desaparece e as superfícies do filme tornam-se planas e paralelas.

O filme drena para a borda Plateau adjacente através da sucção das bordas Plateau e pela presença da pressão de separação (disjoining pressure). A sucção da borda Plateau ocorre devido a diferença de curvatura entre o filme e a borda Plateau (Adamson, 1990). A pressão de separação consiste das

forças atrativas de Van der Waals, da repulsão eletrostática e de impedimentos estéricos. Um esquema da drenagem do filme pode ser observado na Figura 7.

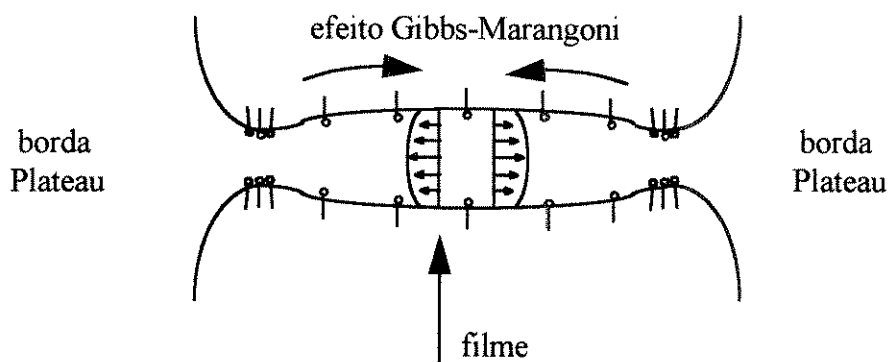


Figura 7 - Esquema da drenagem do filme para a borda Plateau. Adaptado de Wasan et al. (1992).

O fluxo de líquido no filme causa uma tensão de cisalhamento na interface o que provoca o movimento tangencial das moléculas de tensoativo adsorvidas na interface. O líquido do filme se move para a borda Plateau carregando material tensoativo e portanto, perturba o equilíbrio de tensoativo na interface. A concentração não uniforme do tensoativo ao longo da interface provoca gradientes locais de tensão superficial, o qual leva a uma tensão oposta ao movimento do líquido. Esta reação ao fluxo é conhecida como efeito Gibbs-Marangoni e tende a preservar a interface. O efeito Gibbs-Marangoni é mais importante para superfícies com baixa viscosidade superficial (Wasan et al., 1992).

Em alguns casos, o filme pode drenar de maneira assimétrica. As razões para este tipo de comportamento não são conhecidas. Filmes com baixa viscosidade superficial tende a drenar de maneira assimétrica enquanto que os

de alta viscosidade superficial de maneira simétrica. A drenagem assimétrica é mais rápida do que a simétrica (Joye et al., 1992 e 1994).

O líquido da borda Plateau é drenado sob a ação da gravidade. As bordas Plateau formam um conjunto de canais interligados que percorre toda a espuma. Uma consequência do processo de drenagem de líquido pelas bordas Plateau é a variação da fração de líquido com a altura na espuma. As taxas de drenagem da espuma podem ser aumentadas através da utilização de um vácuo nas bordas Plateau (Lalchev e Exerowa, 1981; Khristov et al., 1981; Khristov et al., 1988 e Khristov e Exerowa, 1995).

Os filmes entre as bolhas ficam cada vez mais finos devido a drenagem, chegando a atingir dimensões mais finas do que qualquer comprimento de onda de luz visível. Estes filmes são conhecidos como filmes pretos. Há dois tipos principais de filmes pretos: filmes pretos comuns e filmes pretos de Newton. No filme preto comum as forças de repulsão eletrostática são fortes suficiente para balancear a pressão capilar e as forças de Van der Waals. Nos filmes pretos de Newton a repulsão eletrostática é fraca e o filme é bem fino, sendo que a espessura de equilíbrio é determinada pelas forças repulsivas de curto alcance da pressão de separação, tais como a pressão de separação estrutural ou de hidratação. O filme preto comum pode ser transformado em um filme preto de Newton através do aumento da força iônica do líquido, o que resulta em uma menor repulsão da dupla camada eletrônica das superfícies dos filmes (Khristov et al., 1981).

O filme atinge uma espessura de equilíbrio quando os efeitos repulsivos e de impedimento estérico são equivalentes ao efeito atrativo de van der Waals. Nesta espessura o filme se encontra em equilíbrio metaestável e pode se romper se for sujeito a pequenos distúrbios (Aubert et al., 1986). Os fatores que regem a estabilidade da espuma são a pressão de separação, o efeito de

Gibbs-Marangoni e a viscosidade superficial (Sharma e Ruckenstein, 1987 e Malysa et al., 1991).

Os filmes e bolhas na espuma estão sujeitos a fatores que tendem a destruir o sistema. Os principais são choques de pressão, difusão de gás inter-bolhas, drenagem do líquido dos filmes, deformação das bolhas, movimentação da espuma e evaporação do líquido presente nos filmes (Aubert et al., 1986 e Malysa et al., 1991).

O rompimento do filme entre duas bolhas adjacentes leva a formação de uma bolha com maior diâmetro. Este fenômeno é conhecido como coalescência. Portanto, a coalescência leva a uma maior distribuição do diâmetro das bolhas na coluna de espuma (Lemlich, 1978; Narsimhan e Ruckenstein, 1986b; Sarma e Khilar, 1988 e Bisperink et al., 1992).

Os filmes finos não são homogêneos em espessura, apresentando ondas na superfície. A espessura crítica média, definida como a espessura na qual o filme se rompe, é uma função forte do raio do filme (Radoev et al., 1983). Esta dependência se deve ao fato de que a amplitude das ondas superficiais aumentam com o raio do filme (Sharma e Ruckenstein, 1988). Desta forma, filmes com pequenos raios são mais estáveis do que filmes com grandes raios.

Outro fenômeno importante que ocorre numa coluna de espuma é a desproporção. Desproporção é a difusão de gás inter-bolhas devido a diferença de tamanho das bolhas. Neste processo, a bolha com menor diâmetro (maior pressão) diminui de tamanho enquanto que a maior (menor pressão) aumenta de tamanho. A taxa de difusão de gás entre as bolhas é uma função da espessura do filme e da solubilidade do gás no líquido (Bisperink et al., 1992 e Ramaswami et al., 1993).

5. Fracionamento com Espuma

Nesta seção serão apresentados os métodos de preparação de espuma, os métodos para a determinação do diâmetro das bolhas presentes na coluna de espuma, os métodos para a determinação do perfil da fração de líquido na coluna de espuma e os fracionamento experimentais com espuma em colunas operando em batelada, semi-batelada e contínuo.

5.1. Métodos de Preparação de Espuma

Há três métodos principais para se colocar as fases líquida e gasosa em contato para a formação da espuma (Halling, 1981). Estes três métodos são o borbulhamento, o batimento e a agitação.

O borbulhamento é o método mais utilizado para o estudo básico de espumas. Neste método o gás flui por um distribuidor e na saída deste entra em contato com uma coluna de solução que contém o tensoativo. A espuma é formada na saída das bolhas de gás da coluna de líquido. Dentre os métodos de produção de espuma, o borbulhamento é o que apresenta uma menor dispersão do diâmetro das bolhas e possibilita a reprodução dos diâmetros das bolhas de gás presentes na espuma.

O batimento pode ser realizado em uma grande variedade de equipamentos que vigorosamente agitam um líquido e sua interface com a fase gasosa. A espuma formada por este método é bem misturada durante o processo de formação. As bolhas ficam sujeitas a diversas tensões mecânicas durante o processo de formação e devido a este fator a taxa de coalescência das bolhas é maior do que para bolhas formadas por borbulhamento.

O método de agitação não é muito utilizado para a formação de espuma. A taxa na qual as bolhas de gás são introduzidas depende da frequência e

amplitude de agitação, do volume e forma do recipiente no qual a espuma é formada e do volume e das propriedades físicas do líquido.

No fracionamento com espuma, a formação da espuma é realizada pelo borbulhamento do gás pela coluna de líquido que contém o tensoativo.

5.2. Determinação do Diâmetro das Bolhas na Coluna de Líquido

O diâmetro das bolhas está relacionado com a área da interface gás-líquido na qual ocorre a adsorção do material com atividade superficial. O diâmetro das bolhas também influencia a taxa de líquido drenado da coluna de espuma. Deste modo, o conhecimento do diâmetro das bolhas é necessário para se entender o processo de fracionamento com espuma.

Há três métodos principais para se determinar o diâmetro das bolhas presentes na coluna de líquido: método fotográfico, análise do fluxo “drift” e análise da variação da altura da coluna de líquido com o tempo após a interrupção do fluxo de gás.

A análise do fluxo “drift” tem sido utilizada (Dobby et al., 1988 e Xu e Finch, 1990) para a determinação do diâmetro de bolhas de gás presentes na coluna de líquido de colunas de flotação. Neste método faz-se uma medida indireta do diâmetro das bolhas. A variável medida é a fração de gás média na coluna de líquido e com este valor calcula-se a velocidade terminal das bolhas de gás. A fração de gás é medida através da queda de pressão entre dois pontos na coluna de líquido. Com os valores de velocidade terminal e da fração de gás na coluna de líquido, a seguinte relação pode ser utilizada para a determinação do diâmetro das bolhas (Dobby et al., 1988)

$$d_b = \left[\frac{18\mu_f U_t}{g\Delta\rho} \left(1 + 0,15 Re_s^{0,687} \right) \right]^{1/2} \quad (9)$$

$$Re_s = \frac{d_b v \rho (1 - \varepsilon_g)}{\mu_f} \quad (10)$$

$$v = \frac{V_g}{\varepsilon_g} - \frac{V_l}{(1 - \varepsilon_g)} = U_t (1 - \varepsilon_g)^{m-1} \quad (11)$$

onde Re_s é o número de Reynolds, d_b é o diâmetro médio das bolhas, v é a velocidade de ascensão das bolhas de gás, U_t é a velocidade terminal das bolhas de gás, V_g é a velocidade superficial do gás, V_l é a velocidade superficial do líquido, ε_g é a fração de gás na coluna de líquido, ρ é a densidade do líquido e μ_f é a viscosidade do líquido.

Esta metodologia para a determinação do diâmetro das bolhas apresenta as desvantagens de se obter somente o diâmetro médio das bolhas e de se ter que assumir um modelo hidrodinâmico para a coluna de líquido. A vantagem é a facilidade da obtenção dos dados para o cálculo do diâmetro das bolhas.

O diâmetro das bolhas e a fração de gás na coluna de líquido podem ser obtidos pelo método da análise dinâmica da liberação de gás (Schumpe e Grund, 1986 e Daly et al., 1992). Neste método interrompe-se a alimentação do gás e mede-se as variações da altura da coluna de líquido com o tempo. O diâmetro das bolhas pode ser obtido através da análise da variação da altura da coluna de líquido com o tempo. A grande desvantagem deste método é a necessidade da interrupção do fluxo de gás.

O método mais utilizado para a determinação do diâmetro das bolhas é através da obtenção de fotografias da coluna de líquido (Rubin et al., 1967;

Lee e Maa, 1986; Dobby et al., 1988; Brown, 1988; Ahmed e Dickinson, 1990; Chen et al., 1992; Morgan et al., 1992 e Chen et al., 1994). O método fotográfico apresenta as vantagens da possibilidade da determinação da distribuição do diâmetro das bolhas e de se fazer a medida direta do diâmetro das bolhas. As principais desvantagens são a dificuldade da determinação do diâmetro das bolhas para altos valores de fração de gás e a possibilidade de distorção da imagem das bolhas devido a curvatura da coluna. A distorção da imagem pode ser corrigida pela introdução de um fio de aço com dimensões conhecidas no interior da coluna para se utilizado como uma referência (Lee e Maa, 1986 e Chen et al., 1992).

Os diâmetros médios das bolhas que podem ser calculados a partir da distribuição do diâmetro das bolhas são (Hartland et al., 1993)

- Média Aritmética : $d_b = \frac{\sum n_i d_{bi}}{\sum n_i}$ (12)

- Relação Área-Diâmetro : $d_b = \frac{\sum n_i d_{bi}^2}{\sum n_i d_{bi}}$ (13)

- Relação Volume-Diâmetro : $d_b = \sqrt{\frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}}}$ (14)

- Relação Volume-Área : $d_b = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2}$ (15)

onde n_i é a fração de bolhas com diâmetro d_{bi} .

O diâmetro médio a ser utilizado depende da aplicação desejada. No caso do fracionamento com espuma a relação entre o volume e a área das bolhas é importante e desta forma o diâmetro médio calculado pela relação

(15) é o mais utilizado. Este diâmetro médio calculado pela relação entre o volume e a área das bolhas é conhecido como diâmetro médio de Sauter.

5.3. Determinação do Perfil de Fração de Líquido na Coluna de Espuma

Diversas técnicas tem sido utilizadas para se medir as taxas de drenagem e os perfis de fração de líquido na coluna de espuma. Entre elas pode-se citar a medida da condutividade elétrica (Weaire et al., 1995 e Khristov e Exerowa, 1995), análise da imagem de vídeo (Guillerme et al., 1993), radiografia de neutrons em tempo real (Chang e Harvel, 1992), espectroscopia ESR (di Meglio e Baglioni, 1994) e análise de imagem da ressonância nuclear magnética (NMRI) (Assink et al., 1988 e McCarthy e Heil, 1992). Estas técnicas permitem a determinação do perfil da fração de líquido no interior da coluna de espuma. Outra forma de se estudar a drenagem de espumas estáticas é através da medida da variação do volume de líquido acumulado na base da coluna de espuma com o tempo (Manev et al., 1984; Sarma e Khilar, 1988 e Pradham e Kilar, 1994). Este último método fornece somente a taxa de drenagem média da coluna de espuma.

5.4. Desenvolvimento de Processos de Separação Utilizando Colunas de Bolhas e de Espuma

Como apresentado na seção 2 da revisão da literatura, o fracionamento com espuma pode operar em batelada, semi-batelada e contínuo. Nesta seção serão apresentados os experimentos realizados para cada tipo de operação da coluna de fracionamento com espuma.

5.4.1. Colunas de Fracionamento com Espuma Operando em Batelada

O fracionamento em batelada com espuma tem sido utilizado para o estudo da drenagem de espumas estabilizadas por proteínas. Nestes estudos foram determinados os enriquecimentos de soluções de albumina e de soluções de lisozima em experimentos com aceleração da drenagem pelo aumento da pressão capilar nas bordas Plateau (Lalchev e Exerowa, 1981), a drenagem da coluna de espuma formada por soluções de plasma de sangue humano (Khachatryan e Zakharchenko, 1989 e Zakharchenko et al., 1990) e a cinética de drenagem de diversas soluções protéicas (Elizalde et al, 1991, Yu e Damodaran, 1991 e Britten e Lavoite, 1992).

5.4.2. Colunas de Fracionamento Operando em Semi-Batelada

O fracionamento com espuma semi-batelada tem sido utilizado para a separação e ou concentração de soluções protéicas. No fracionamento com espuma há a possibilidade de desnaturação das proteínas na interface gás-líquido apesar de existir proteínas que não são desnaturadas na interface. Desta forma, este processo foi utilizado para a separação de misturas de urease e catalase (London et al., 1954) e misturas de amilase e catalase (Charm et al., 1966). Um outro exemplo da separação de enzimas por fracionamento com espuma foi a separação de renina e pepsina, a qual possibilitou a confirmação da existência destas duas enzimas (Charm, 1972). Charm et al (1966) citam outros sistemas onde o fracionamento com espuma resulta em baixa percentagem de desnaturação de enzimas.

Este método tem sido também utilizado para a recuperação de proteínas de águas de cultura de peixes (Weeks et al., 1992 e Chen et al., 1994), para a concentração de soluções aquosas de albumina do soro bovino (Schnepf e

Gaden Jr., 1959) e para a concentração de proteínas de águas residuais do processamento de batata (Weijenberg et al., 1978). O estudo da desproporção das bolhas de gás na coluna de espuma tem sido realizado com este método (Hartland et al., 1993). Outra aplicação desta técnica é a separação diferencial de misturas de proteínas através da separação das frações obtidas para diversos tempo (Mohan e Lyddiatt, 1994). Neste caso as proteínas presentes nas primeiras amostras são as mais hidrofóbicas enquanto que as menos hidrofóbicas são coletadas nas últimas frações.

A proteína apresenta sua menor solubilidade no valor de pH no qual há um balanço entre cargas positivas e negativas na superfície da proteína. Este valor de pH é conhecido como ponto isoeletrico da proteína. A igualdade das cargas possibilita uma maior concentração superficial da proteína devido a diminuição da repulsão entre as moléculas. Ostermaier e Dobias (1985) utilizaram este princípio para a recuperação de uma proteína específica de uma mistura de proteínas.

5.4.3. Colunas de Fracionamento Operando em Contínuo

O fracionamento com espuma operando em regime permanente tem sido utilizado para a a recuperação de albumina do soro bovino (Ahmad 1975 a,b; Thomas e Winkler, 1977; Gehle e Schügerl, 1984a, Brown, 1988 e Brown et al., 1990) para a recuperação de glucoamilase (Carleson, 1984). para a purificação de proteases de placenta humana (Sartar et al., 1987; Bhattacharya et al., 1991 e Bhattacharya et al., 1994) e para a purificação de proteases alcalinas de *Rhizopus oryzae* (Banerjee et al, 1993). Nestes experimentos foram observadas a influência da vazão de alimentação, concentração de alimentação, pH, força iônica, altura da coluna de líquido, altura da coluna de

espuma, velocidade superficial do gás e da geometria da coluna de separação sobre a eficiência do processo.

6. Modelos Matemáticos para o Fracionamento em Colunas de Bolhas e Espuma

6.1. Velocidade de Afinamento dos Filmes

O modelo mais utilizado para se estimar a velocidade de afinamento dos filmes foi o proposto por Reynolds (1886). Neste modelo foi considerado que as superfícies dos filmes eram planas e paralelas. O modelo proposto é representado por

$$V_a = -\frac{dX_f}{dt} = \frac{8X_f^3}{3\mu_f R^2} \Delta P \quad (16)$$

onde V_a é a velocidade de afinamento dos filmes, X_f é a espessura dos filmes, t é o tempo durante a ascensão das bolhas na coluna de espuma, R é o raio das bolhas e ΔP é a queda de pressão responsável pelo escoamento do líquido.

No caso de drenagem dos filmes, a queda de pressão é fornecida pela sucção da borda Plateau. Assim, a equação (16) pode ser escrita como

$$V_a = -\frac{dX_f}{dt} = \frac{8X_f^3}{3\mu_f R^2} \frac{\gamma}{R_p} \quad (17)$$

onde R_p é o raio de curvatura da borda Plateau.

O raio de curvatura da borda Plateau foi deduzido por Leonard e Lemlich (1965) para a geometria descrita na Figura 6. A equação obtida foi

$$R_p = \frac{-1,732X_f + \left[(1,732X_f)^2 - 0,644(0,433X_f^2 - a_p) \right]^{1/2}}{0,322} \quad (18)$$

onde a_p é a área da borda Plateau.

Em geral, o afinamento dos filmes não é representado pela equação de Reynolds. Diversos modelos tem sido propostos para a determinação da velocidade de afinamento dos filmes. Estes modelos consideram a deformabilidade dos filmes (Ivanov et al., 1985), a influência da cinética de adsorção de desorção dos surfatantes na interface gás-líquido e propriedades reológicas superficiais (Malhotra e Wasan, 1987) e a presença de ondas nas superfícies dos filmes (Sharma e Ruckenstein, 1988).

6.2. Velocidade de Escoamento nas Bordas Plateau

Os modelos para a drenagem da espuma consideram as bordas Plateau possuindo geometria cilíndrica, triangular com paredes retas e triangular com paredes curvas. A velocidade de escoamento para a geometria cilíndrica é dada pela equação de Poisuille (Haas e Johnson, 1967)

$$u = \frac{\rho g (1 - \epsilon_l) \delta^2}{32 \mu_f} \quad (19)$$

onde u é a velocidade de escoamento nas bordas Plateau, δ é o diâmetro equivalente das bordas Plateau e ϵ_l é a fração de líquido na coluna de espuma.

Para o caso de bordas Plateau com área da seção transversal triangular, Desai e Kumar (1982) resolveram a equação de Navier-Stokes para determinar a velocidade de escoamento de líquido pelas bordas Plateau. O efeito da

mobilidade das paredes das bordas Plateau foi considerado através da utilização da viscosidade superficial finita. A equação obtida foi

$$u = \beta \frac{a_p}{20\mu_f \sqrt{3}} \frac{dP}{dz} = \frac{\beta \rho g a_p}{20\mu_f \sqrt{3}} \quad (20)$$

6.3. Modelos para a Drenagem da Coluna de Espuma

O primeiro modelo proposto para a drenagem da coluna de espuma foi apresentado por Miles et al. (1945). As bordas Plateau foram consideradas como um conjunto de capilares de parede rígida com velocidade de escoamento dada pela equação de Poissuille. Este modelo foi modificado por Haas e Johnson (1967) pela consideração da viscosidade superficial finita nas paredes das bordas Plateau.

Leonard e Lemlich (1965) consideraram a geometria das bolhas de espuma como dodecaedros de faces pentagonais, sem distribuição do tamanho. A geometria das bordas Plateau foi considerada como sendo triangular com lados curvos. A vazão total de líquido drenado foi obtida através da resolução da equação do movimento nas bordas Plateau.

Em todos os modelos anteriores a fração de líquido na espuma é considerada como constante com a altura da coluna. Hartland e Barber (1974) apresentaram um modelo para a variação da fração de líquido e do afinamento dos filmes com a altura da coluna de espuma. A equação foi obtida através da consideração que os fluxos ascendente e descendente de líquido nos filmes eram iguais ao fluxo descendente de líquido nas bordas Plateau.

Desai e Kumar (1983) apresentaram um modelo obtido através do balanço de massa na coluna de espuma, considerando o esquema apresentado na Figura 8.

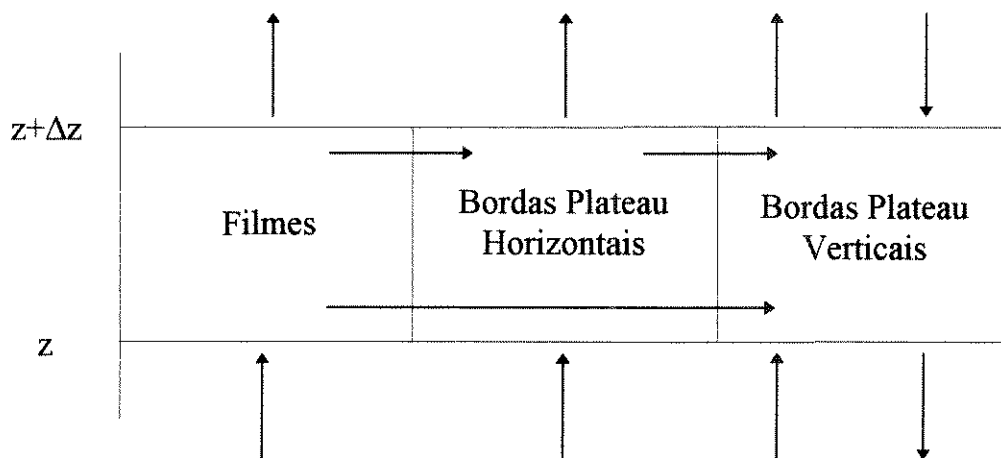


Figura 8 - Esquema da espuma utilizado por Desai e Kumar (1983) para a determinação do balanço de massa na espuma.

A velocidade de afinamento dos filmes foi obtida pela equação de Reynolds e considerou-se que o líquido drenado dos filmes era distribuído igualmente entre as bordas Plateau horizontais e verticais. A drenagem da espuma só ocorre pelas bordas Plateau verticais. A vazão de líquido pelas bordas Plateau foram obtidas através da velocidade de drenagem nas bordas Plateau dadas pela equação (20) e pelas inclinações médias das bordas Plateau horizontais e verticais, as quais foram 36 e 72°, respectivamente.

O modelo de Desai e Kumar (1983) foi modificado por Narsimhan e Ruckenstein (1986a) considerando que os ângulos das bordas Plateau eram aleatoriamente distribuídos e desta forma eles determinaram a vazão média de líquido pelas bordas Plateau. Narsimhan e Ruckenstein (1986b) expandiram este modelo considerando a distribuição do tamanho das bolhas de gás na coluna.

Brown (1988) aplicou o modelo de Narsimhan e Ruckenstein (1986a) para o caso do fracionamento contínuo de soluções de albumina do soro bovino. A viscosidade superficial de soluções desta proteína apresenta valores de aproximadamente 60 dyn s/cm para concentrações de proteína maiores que 10 mg/l e, portanto, os filmes e as bordas Plateau foram consideradas como rígidas. A equação do balanço de massa para os filmes foi

$$\frac{d}{dz}(\eta n_f A_f X_f) + \frac{(1 - \epsilon_l)}{V_b} n_f A_f V_a = 0 \quad (21)$$

onde η é a taxa de produção de bolhas, n_f é o número de filmes por bolha, A_f é a área de um filme e V_b é o volume de uma bolha de gás.

Para as bordas Plateau, a equação do balanço de massa foi

$$-\frac{d}{dz}(\eta n_p a_p l) + \frac{4}{15} \frac{d}{dz}(N n_p a_p u R) + N n_f A_f V_a = 0 \quad (22)$$

onde l é o comprimento de uma borda Plateau, n_p é o número de bordas Plateau por bolha e N é o número de bolhas por unidade de volume da coluna d e espuma.

As condições de contorno foram dadas por

$$\frac{V_g \epsilon_0}{1 - \epsilon_0} = \frac{4}{15} N_0 n_p a_{p0} R u_0 \quad (23)$$

$$X_{f0} = \frac{\epsilon_0 \phi_{f0}}{N n_f A_f} \quad (24)$$

$$a_{po} = \frac{(1 - \phi_{fo})\varepsilon_0}{N_0 n_p l} \quad (25)$$

$$N_0 = \frac{1 - \varepsilon_0}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (26)$$

onde o índice “0” representa o valor de cada variável no início da coluna de espuma e ϕ_{fo} é a fração de líquido presente nos filmes.

A equação (23) foi obtida através da igualdade entre os fluxos ascendentes e descendentes de líquido na interface entre as duas colunas e as equações (24) e (25) são as definições de fração de líquido nos filmes e nas bordas Plateau aplicada no início da coluna de espuma. O valor de ε_0 foi considerado como sendo igual a 0,26 , ou seja, foi considerado o empacotamento denso de esferas de mesmo tamanho no início da coluna de espuma.

O efeito da coalescência das bolhas sobre a variação da fração de líquido na coluna de espuma foi apresentada por Uraizee e Narsimhan (1992) através da expansão do modelo de Brown (1988) com a utilização de expressões para a frequência de coalescência das bolhas.

Os modelos apresentados por Desai e Kumar (1983) é válido para bolhas de gás na coluna de líquido representadas por dodecaedros com faces pentagonais. Gururaj et al. (1995) realizaram o balanço de massa para uma coluna de espuma estática na qual as bolhas de espuma foram representadas por β -tetracaidecaedros.

6.4. Modelo para a Variação da Concentração de Tensoativo na Coluna de Líquido

Chen et al. (1994) desenvolveram um modelo para a determinação da concentração do tensoativo presente na coluna de líquido. Neste modelo considerou-se que a variação da concentração da coluna de líquido com o tempo fosse representada por uma cinética de primeira ordem e que a adsorção do tensoativo na interface gás líquido fosse representada por uma isoterma linear.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados e descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados no fracionamento de soluções de albumina do soro bovino com espuma em uma coluna operando tanto em contínuo quanto em semi-batelada.

1. Materiais

A água utilizada na produção da solução protéica foi purificada por osmose reversa (Ropure ST - Barnstead) seguida por deionização (NANOpure - Barnstead), apresentando resistividade de 18.3 Mohm/cm. O tampão fosfato foi preparado com fosfato monobásico de sódio, fosfato dibásico de sódio e cloreto de sódio (grau ACS) obtidos da Fisher. A proteína utilizada foi a albumina do soro bovino (BSA - Sigma A-7030, 98% de pureza, lote 13H0329), sendo utilizada sem posterior purificação. O reagente Bio Rad Protein Assay foi utilizado para a determinação da concentração de proteína pelo método de Bradford. O gás utilizado foi nitrogênio obtido da Union Carbide Co. (UN 1066).

A coluna de fracionamento foi construída em vidro com diâmetro interno de 3,5 cm e 126 cm de altura. A distribuição de gás na coluna de fracionamento foi realizada por um filtro de vidro sinterizado Pyrex de 30 ml ASTM 10-15 M. Esta coluna possuía 6 poços de amostragem , sendo o

primeiro era localizado a 5 cm da placa distribuidora e os subseqüentes a uma distância de 20 cm do anterior. A vazão volumétrica do gás foi medida com o auxílio de um rotâmetro (Cole Parmer). A Figura 9 mostra um esquema da coluna de fracionamento.

2. Métodos

2.1. Preparação das Soluções

As soluções de tampão fosfato a pH 7,0 e força iônica de 0,1 M em NaCl foram preparadas através da solubilização dos sais seguida de filtração em membrana para a remoção de possíveis partículas. As soluções tampão empregadas no fracionamento semi-batelada foram filtradas em membrana 0,22 μm (fabricadas por MSI) enquanto que as utilizadas no fracionamento contínuo foram filtradas em membrana 0,45 μm (fabricadas por MSI). As soluções protéicas foram preparadas na concentração desejada antes do início de cada experimento.

2.2. Determinação da Concentração de Proteína

A concentração de proteína nas soluções provenientes do colapso da espuma foi determinada pela medida direta da absorbância a 280 nm. As amostras de líquido das espuma foram centrifugadas por 5 minutos a 3000 rpm para a remoção de pequenas bolhas de gás. Como o método da medida direta de absorbância a 280 nm não é muito sensível a baixas concentrações de proteína, o método baseado no corante “Coomassie Blue” (Bradford, 1976) foi utilizado para a determinação da concentração de proteína nas amostras obtidas da coluna de líquido. O reagente do teste do “Coomassie Blue” foi

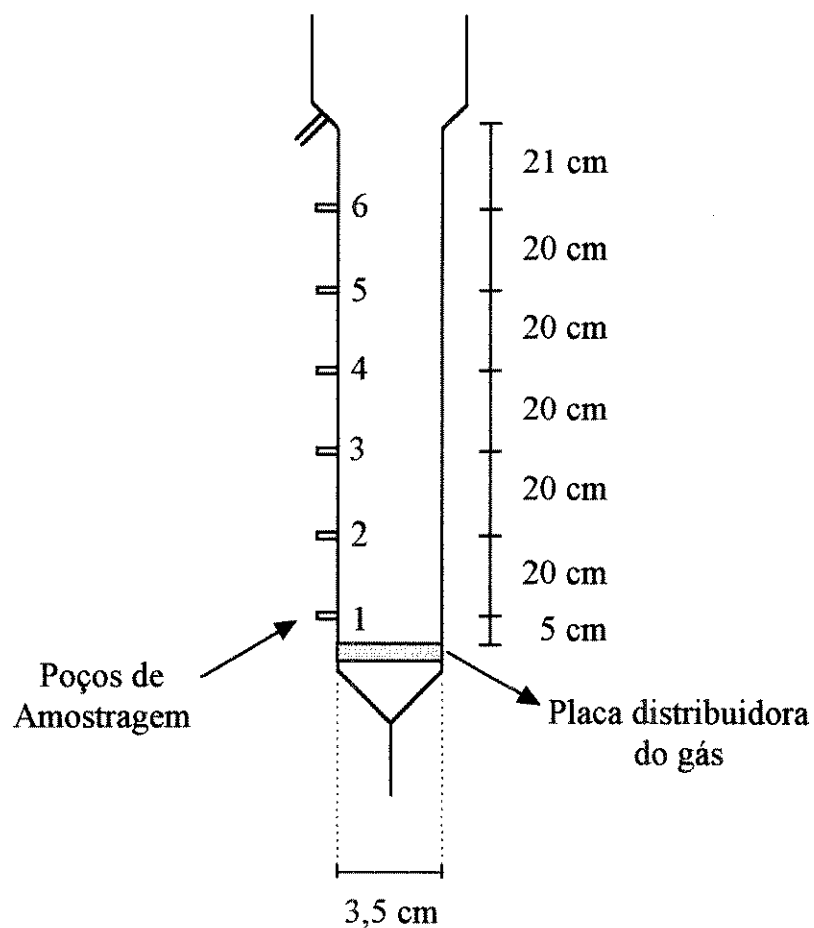


Figura 9 - Esquema da coluna de fracionamento com espuma. Os números no interior da coluna representam a numeração dos poços de amostragem.

filtrado em membrana Acrodisc 0.2 μm (Gelman Sciences) logo antes do uso. As amostras de proteína da coluna de líquido foram diluídas para uma concentração final entre 5 e 20 mg/l antes da reação com o “Coomassie Blue”. Todas as medidas de absorção de luz foram conduzidas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-160.

2.3. Determinação do Diâmetro das Bolhas na Coluna de Líquido

A distribuição do tamanho das bolhas foi determinada através da utilização de um método fotográfico. A Figura 10 mostra um esquema do aparato experimental utilizado para a obtenção das fotos das bolhas na coluna de líquido.

Para a obtenção das fotos foi utilizada uma câmara Nikon F2 equipada com uma lente Nikkor f 35mm e três lentes de “close-up”. O filme utilizado foi o Kodak Ektachrome, 160 ASA, para Slide, com sensibilidade para luz de tungstênio. A iluminação foi fornecida por duas lâmpadas de 250 W localizadas a 30 cm da coluna e com 90° de ângulo entre elas. Um difusor de luz foi utilizado para o fornecimento de luz indireta na coluna. A câmara foi posicionada a 15 cm de distância da coluna. Com este aparato foi possível obter fotografias de bolhas presentes em uma região compreendida entre 5 e 30 cm de distância da placa distribuidora do gás. Havia duas escalas na superfície externa da coluna que foram utilizadas para a determinação do diâmetro das bolhas. A distorção devido a curvatura da coluna foi determinada com o auxílio de fio de aço inoxidável de 1,15 mm de espessura, localizado no interior da coluna. O slide, após revelado, foi projetado em um papel branco e mediu-se o diâmetro de diversas bolhas. Com os valores dos diâmetros das bolhas determinou-se a distribuição dos diâmetros e então calculou-se um diâmetro médio para representar as bolhas na coluna de líquido.

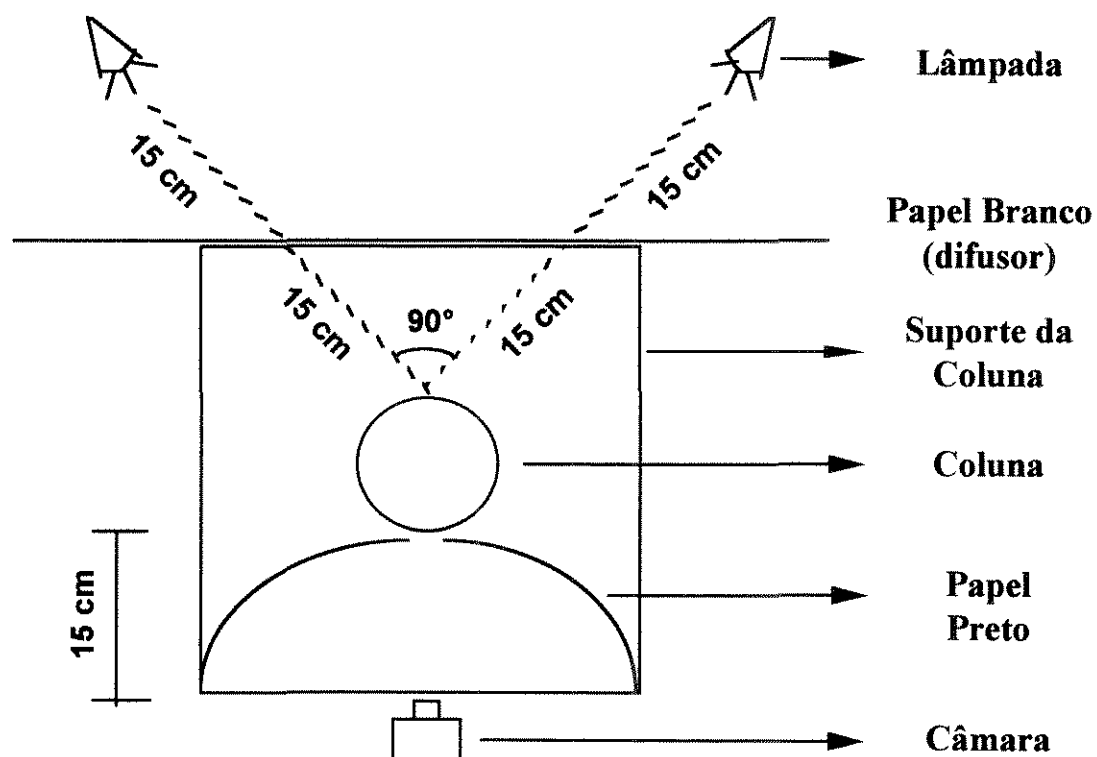


Figura 10 - Esquema da montagem experimental utilizada para a determinação do diâmetro das bolhas na coluna de líquido.

Para se determinar o diâmetro médio das bolhas, mediu-se entre 62 e 150 bolhas dos slides obtidos. O número de bolhas contado foi uma função do número de bolhas que apareciam nitidamente nas fotografias. No início dos experimentos o número de bolhas foi alto, mas este diminuiu com o passar do tempo. Os diâmetros medidos foram separados em classes de 0,1 mm e o número de bolhas por classe foi plotado como uma função do diâmetro médio da classe.

Com a distribuição do diâmetro das bolhas, determinou-se um diâmetro médio que representava o conjunto de bolhas. Utilizou-se o diâmetro médio de Sauter para calcular o diâmetro médio das bolhas, o qual é dado por

$$d_b = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad (15)$$

2.4. Operação da Coluna de Fracionamento com Espuma

Nesta seção serão apresentados os diversos métodos de operação da coluna de fracionamento com espuma semi-batelada e contínua. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente na coluna de fracionamento apresentada na Figura 9. O gás utilizado nos experimentos foi nitrogênio saturado com vapor de água.

2.4.1. Fracionamento Semi-batelada de Soluções de Albumina do Soro Bovino

Os experimentos iniciavam com a introdução de 600 ml de solução protéica com concentração de 100 ou 300 mg/l na coluna de fracionamento,

gerando uma coluna de líquido de 64,2 cm de altura. Após a admissão do líquido na coluna, o gás foi introduzido com velocidade superficial de 0,15 , 0,30 ou 0,45 cm/s. O tempo zero foi considerado quando as primeiras bolhas de gás atingissem o topo da coluna de líquido. Os parâmetros monitorados durante os experimentos foram a altura da coluna de líquido, as concentrações de proteína na coluna de líquido e na espuma, a vazão de líquido proveniente da espuma e o diâmetro das bolhas. As amostras da coluna de líquido, com volume de 2ml, foram coletadas com uma seringa utilizando-se o poço de amostragem mais próximo da placa distribuidora de gás (5 cm). A espuma que deixava a coluna de fracionamento foi rompida com o auxílio de uma pá montada sobre o centro da coluna. Os experimentos foram finalizados quando não mais havia produção de espuma no topo da coluna.

Nos experimentos com a utilização de um constritor de área na coluna de espuma foram utilizados dois tipos de disco de borracha para se efetuar esta redução. Estes discos possuíam aberturas na parte central de 0,5 e 1,4 cm e foram posicionados a uma altura de 100 cm a partir da placa distribuidora de gás. Foram realizados experimentos com velocidade superficial do gás de 0,15, 0,30 e 0,45 cm/s e concentração inicial de albumina do soro bovino de 100 mg/l para o disco de 1,4 cm e com velocidade superficial do gás de 0,45 cm/s e concentração inicial de BSA de 300 mg/l para o de 0,5 cm. A coluna foi operada da mesma forma que nos experimentos sem a presença da constrição de área na coluna de espuma.

2.4.2. Fracionamento Contínuo de Soluções de Albumina do Soro Bovino

As várias formas de operação da coluna de fracionamento foram: operação normal, operação com introdução de solução tampão para a lavagem da coluna de espuma, operação com a alimentação de gás em pulsos, operação

com o uso de um acelerador da drenagem da espuma e operação com a alimentação da solução protéica na coluna de espuma.

2.4.2.1. Operação normal da coluna de fracionamento com espuma

A operação normal foi considerada como aquela onde ocorre a alimentação da solução protéica na coluna de líquido, a alimentação contínua da fase gasosa, a remoção da espuma pelo topo da coluna e a remoção do produto de fundo da coluna de líquido. A Figura 11 mostra um esquema desta forma de operação da coluna de fracionamento.

Os experimentos com esta forma de iniciavam com a regulagem da vazão da bomba peristáltica (Cole Parmer) responsável pela alimentação da solução protéica na coluna de fracionamento. Os valores de vazão de alimentação foram de 8,29 , 9,32 , 11,56 , 14,29 e 15,77 ml/min. Uma quantidade de solução protéica, na mesma concentração de proteína do que a solução de alimentação, suficiente para formar uma coluna de líquido com 5 cm a mais do que a altura da coluna de líquido desejada era então adicionada na coluna.

Após a admissão da solução protéica, iniciava-se a introdução da fase gasosa com velocidade superficial do gás de 0,10 , 0,15 , 0,20 , 0,25 ou 0,30 cm/s. Juntamente com o início do fluxo do gás, era realizada a conexão da corrente de alimentação de solução protéica, numa vazão pré-determinada, com a coluna de fracionamento. Esta conexão foi realizada através da introdução da agulha presente na extremidade da tubulação de alimentação na borracha utilizada para a vedação do poço de amostragem. Na operação concorrente entre as bolhas de gás e a solução na coluna de líquido, a alimentação foi conectada ao poço de amostragem número 1,

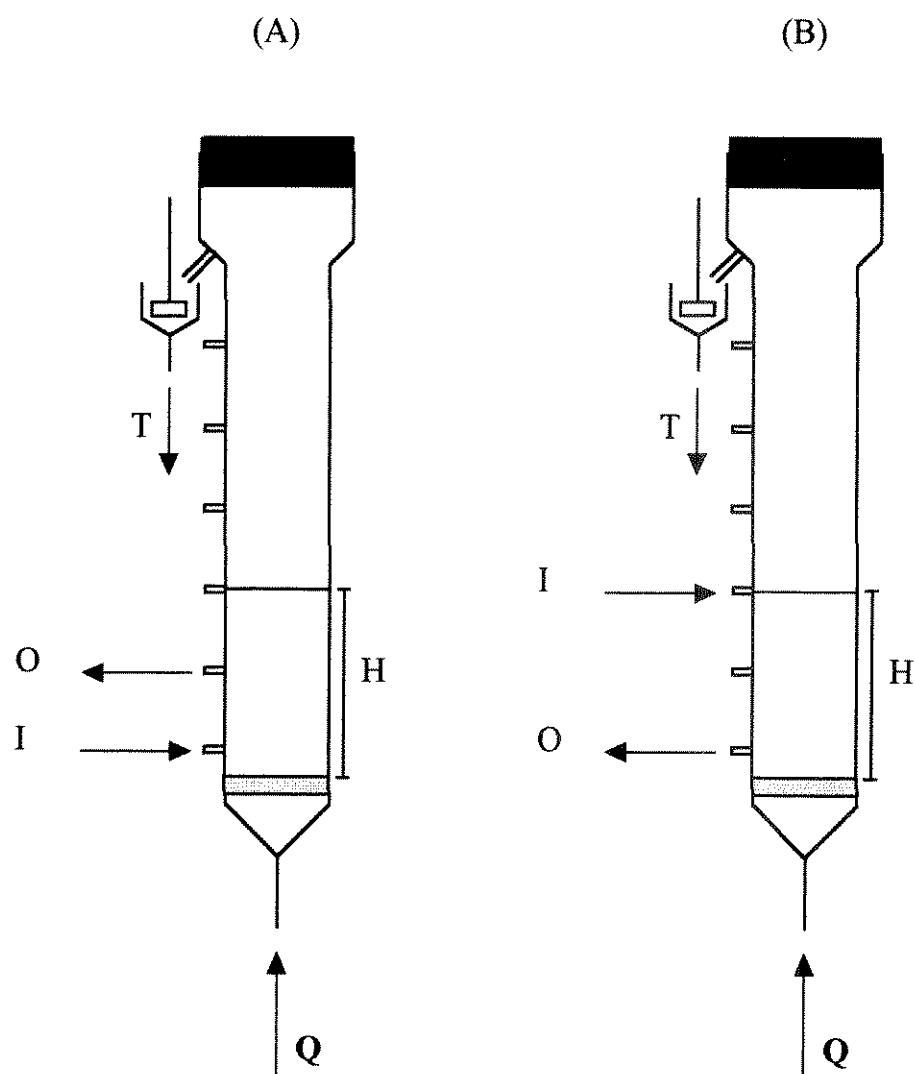


Figura 11 - Esquema da operação da coluna em modo normal. (A) operação concorrente entre o gás e a alimentação e (B) operação contracorrente entre a alimentação e o gás.

enquanto que nos experimentos com operação contracorrente a alimentação foi realizada no poço de amostragem correspondente ao topo da coluna de líquido.

A remoção do produto de fundo foi efetuada para se manter uma altura constante da coluna de líquido. Esta remoção foi realizada com o auxílio de um tubo em Y invertido. Uma das extremidades do Y estava conectada com a coluna de líquido, outra estava aberta para a atmosfera e a última foi conectada a um coletor do produto de fundo. A altura do Y foi posicionada de forma a se manter a coluna de líquido numa altura constante.

Na operação contínua foi utilizada uma rolha de borracha no topo da coluna de fracionamento para que o fluxo de espuma fosse desviado para o exterior da coluna. Nos experimentos de fracionamento contínuo de soluções protéicas, o rompimento da espuma foi realizado no exterior da coluna com o auxílio de uma pá rotatória.

As vazões de líquido na espuma e no produto de fundo da coluna de fracionamento foram medidas a cada 10 minutos, sendo que as concentrações de proteína nestas correntes foram também determinadas. Os experimentos foram finalizados após 130 minutos do início da operação.

2.4.2.2. Operação da coluna de fracionamento com utilização de solução tampão para a lavagem da coluna de espuma

Um esquema da coluna de fracionamento utilizado nestes experimentos pode ser visualizado na Figura 12. Foram realizados dois experimentos com a posição de entrada da solução tampão na coluna de espuma de 5 e 45 cm . O início da admissão da solução tampão ocorreu após o preenchimento total da coluna de espuma pelas bolhas de gás. A solução tampão foi introduzida na coluna de espuma através da utilização de uma bomba peristáltica (Cole

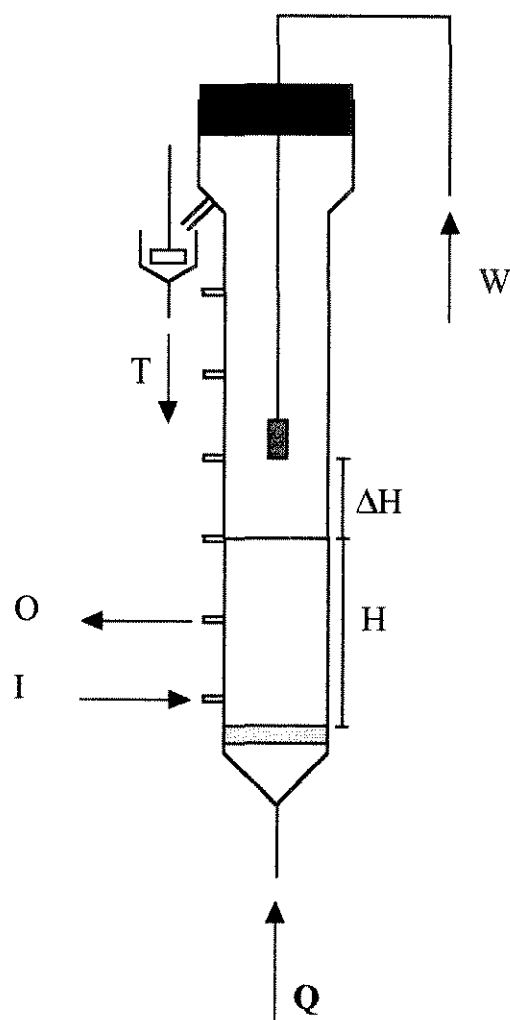


Figura 12 - Esquema da operação de fracionamento contínuo com espuma de soluções de BSA com lavagem da coluna de espuma.

Parmer) com vazões de 0,91 e 0,70 ml/min para as posições de alimentação de 5 e 45 cm, respectivamente. A distribuição da solução tampão na coluna de líquido foi realizada com o auxílio de um filtro de Nalgene com diâmetro dos poros de 0,45 μm . Este filtro possuía geometria cilíndrica com diâmetro de 8 mm e altura de 20 mm. A alimentação da solução de BSA a 100 mg/l na coluna de líquido foi realizada por outra bomba peristáltica a uma vazão de 11,5 ml/min pelo primeiro poço de amostragem. A altura da coluna de líquido foi mantida em 45 cm através da remoção do produto de fundo pelo segundo poço de amostragem com o auxílio do Y invertido.

2.4.2.3. Operação da coluna de fracionamento com um acelerador de drenagem na coluna de espuma

A aceleração da drenagem da coluna de espuma foi realizada através de um sifão conectado com um filtro posicionado no interior da coluna de espuma. A Figura 13 apresenta um esquema da coluna utilizada.

A vazão de líquido retirado do sistema pelo sifão foi ajustada através da regulação da diferença de altura entre o filtro e a outra extremidade do sifão (ΔH_2). O filtro utilizado foi o mesmo do fracionamento com lavagem da coluna de espuma.

Nos experimentos foi observada a influência da posição do filtro no interior da coluna de espuma (ΔH_1) sobre a resposta do fracionamento com espuma de soluções de BSA com concentração de alimentação de 100 mg/l e velocidades superficial do gás de 0,20 cm/s. A alimentação da solução protéica foi realizada por uma bomba peristáltica no primeiro poço de alimentação e o produto de fundo foi removido da coluna de líquido pelo segundo poço de amostragem com o auxílio do Y invertido. A altura da coluna de líquido foi de 45 cm.

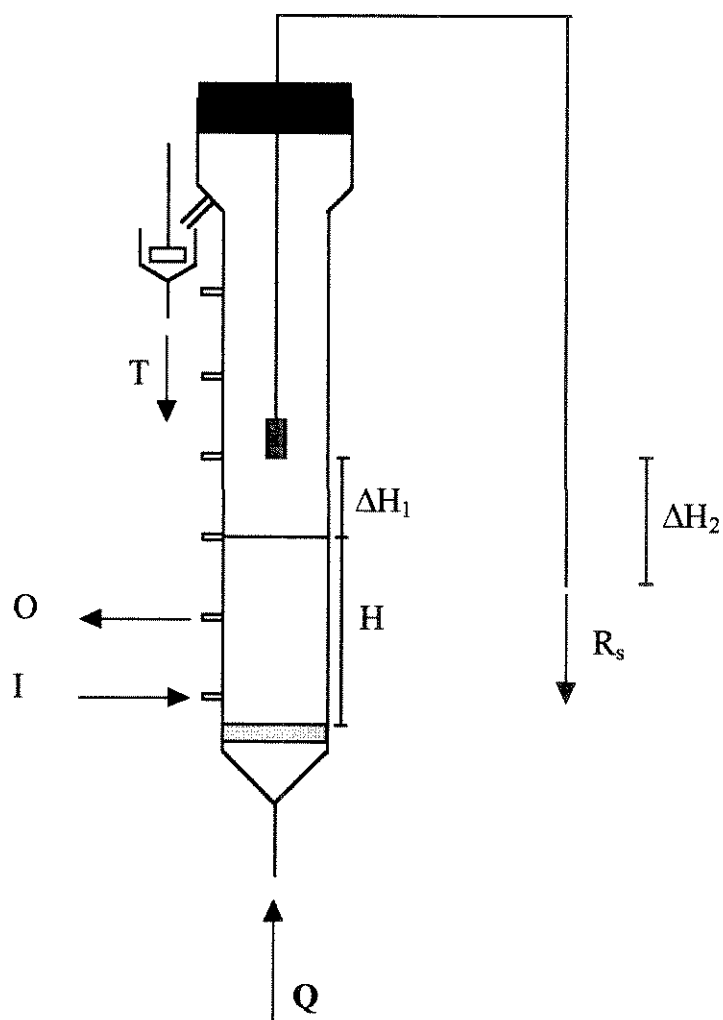


Figura 13 - Esquema da coluna de fracionamento operando com um acelerador de drenagem do leito de espuma.

2.4.2.4. Fracionamento com espuma utilizando a vazão de gás em pulsos

A coluna utilizada neste experimento foi a mesma da operação normal concorrente apresentada na Figura 11. A vazão de alimentação da solução de BSA a 100 mg/l foi de 11,5 ml/min. Após a introdução de 550 ml da solução protéica na coluna de fracionamento e da conexão da alimentação o gás foi introduzido com uma velocidade superficial de 0,20 cm/s por 8 minutos. Após este tempo a vazão de gás ficou interrompida por 2 minutos. Este ciclo de velocidade superficial de gás de 0,20 cm/s e de 0 cm/s foi repetido até se atingir o tempo final do experimento que foi de 130 minutos. A alimentação de solução na coluna de fracionamento foi mantida durante todo o experimento. As amostras da solução do topo da coluna e do fundo da coluna foram tomadas durante dez minutos. Desta forma, no final do experimento havia 13 amostras que representavam as vazões e concentrações médias do produto de topo e de fundo da coluna de fracionamento. A altura da coluna de líquido permaneceu num valor constante de 45 cm através da retirada do produto de fundo com o Y invertido pelo segundo poço de amostragem.

2.4.2.5. Operação da coluna de fracionamento com alimentação na coluna de espuma

A Figura 14 mostra um esquema da coluna de fracionamento para esta operação. A solução protéica com concentração de 100 mg/l foi introduzida na coluna de fracionamento através de um filtro presente na coluna de espuma. Foram testadas duas posições de alimentação, 5 e 45 cm da interface entre as colunas de líquido e espuma. Para a altura de alimentação de 5 cm foram realizados experimentos com velocidade superficial do gás de 0,10 , 0,15 ,

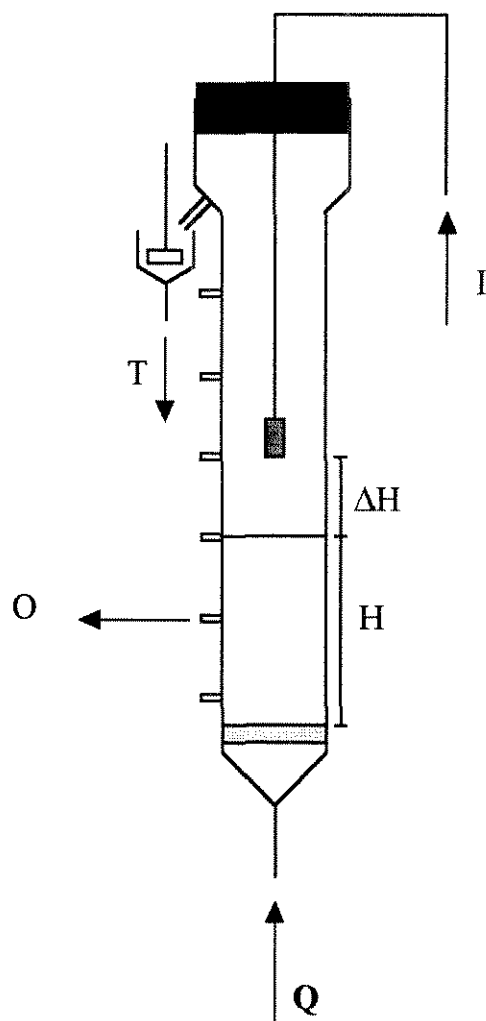


Figura 14 - Coluna de fracionamento com espuma operando com a alimentação de solução protéica na coluna de espuma.

0,20 , 0,25 e 0,30 cm/s para vazão de alimentação de 11,5 ml/min e com vazões de alimentação de 8,2 , 9,3 , 11,5 , 14.3 e 15,8 ml/min para velocidade superficial de gás de 0,20 cm/s. Foi realizado também um experimento com posição de alimentação de 45 cm, vazão de alimentação de 8,3 ml/min e velocidade superficial de gás de 0,30 cm/s. Em todos estes experimentos a altura da coluna de líquido foi mantida a 45 cm através da remoção do produto de fundo pelo segundo poço de amostragem.

CAPÍTULO IV

MODELOS MATEMÁTICOS PARA A COLUNA DE FRACIONAMENTO COM ESPUMA

Neste capítulo serão demonstrados quatro modelos relacionados com o fracionamento com espuma. O primeiro é um modelo para a determinação do decréscimo da concentração de tensoativo na coluna de líquido para o fracionamento com espuma semi-batelada. O segundo determina as variações com o tempo das concentrações de tensoativos na coluna de líquido de sistemas com mais de um surfatante. Neste modelo considera-se que a adsorção dos tensoativos na interface gás-líquido seja representada pela isoterma de Langmuir. O terceiro modelo determina as concentrações superficiais de um tensoativo nas coluna de líquido e de espuma de uma coluna de fracionamento operando em contínuo. O último modelo determina a variação da fração de líquido com a posição axial na coluna de espuma de uma coluna de fracionamento operando em contínuo considerando o número de bolhas por unidade de volume da coluna de espuma como sendo constante.

1. Determinação da Concentração do Tensoativo na Coluna de Líquido para o Fracionamento com Espuma Semi-Batelada

O modelo para a variação da concentração de tensoativo na coluna de líquido com o tempo foi deduzido através do balanço global de massa na

coluna de líquido, do balanço de massa para o tensoativo na coluna de líquido e pelo balanço de massa para o tensoativo na superfície das bolhas. Um diagrama da coluna de líquido e uma lista de algumas das variáveis utilizadas nos balanços de massa podem ser observados na Figura 15.

1.1. Balanço Global de Massa na Coluna de Líquido

Na saída da coluna de líquido, uma certa quantidade de líquido é arrastada pelas bolhas de gás que entram na coluna de espuma e uma fração deste líquido retorna para a coluna de líquido devido a drenagem da espuma. Geralmente, o gás utilizado no fracionamento com espuma é saturado com água para prevenir a evaporação de líquido, portanto, é assumido que a composição do gás permanece constante em toda a coluna de fracionamento. Desta forma, a equação do balanço de massa para a coluna de líquido é dada por

$$D = F + \frac{d}{dt}[(1 - \epsilon_g)V] \quad (27)$$

onde D é a vazão volumétrica de líquido drenado da coluna de espuma na entrada da coluna de líquido, F é a vazão volumétrica de líquido arrastado pelas bolhas na saída da coluna de líquido, V é o volume da coluna de líquido e ϵ_g é a fração de gás na coluna de líquido.

1.2. Balanço de Massa para o Tensoativo na Coluna de Líquido

O balanço de massa para o tensoativo na coluna de líquido é representado por

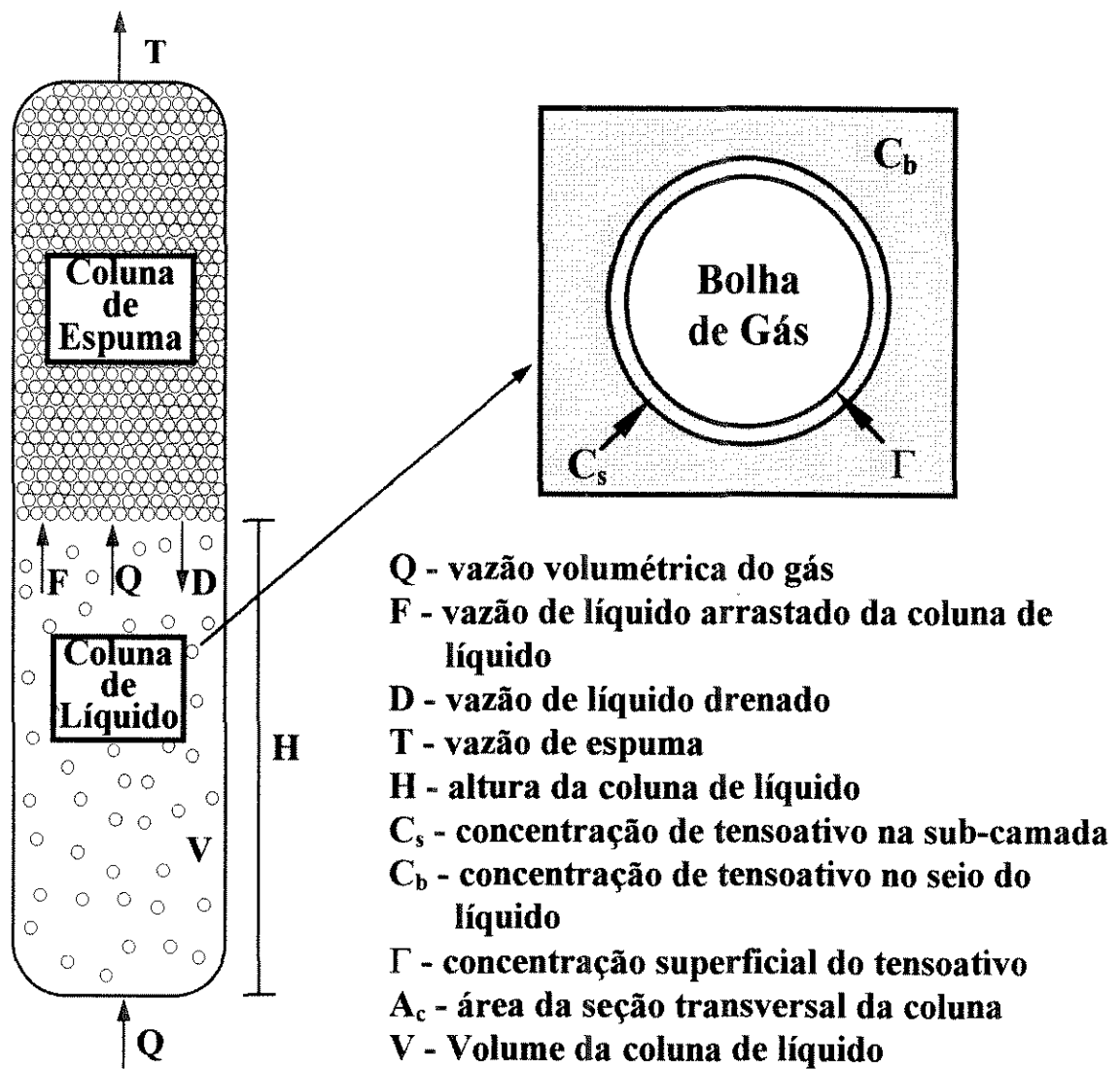


Figura 15 - Esquema da coluna de líquido e da região superficial das bolhas.

$$\dot{m}_d = \dot{m}_f + \frac{d}{dt}(m_{cl}) \quad (28)$$

onde $\dot{m}_d$ é a vazão mássica de tensoativo que retorna a coluna de líquido através da solução de surfatante drenada da coluna de espuma, $\dot{m}_f$ é a vazão mássica de tensoativo retirado da coluna de líquido e m_{cl} é a massa de surfatante presente na coluna de líquido.

A vazão mássica de tensoativo que retorna à coluna de líquido pode ser obtida pelo produto entre a vazão volumétrica de líquido drenado da coluna de espuma na interface entre as colunas de líquido e de espuma e a concentração do surfatante nesta solução, ou seja

$$\dot{m}_d = D C_d \quad (29)$$

onde C_d é a concentração do tensoativo no líquido drenado da espuma.

A solução que é arrastada da coluna de líquido distribui-se em duas regiões: o líquido na região superficial das bolhas e o líquido na região intersticial. A região superficial é aquela onde o tensoativo está adsorvido enquanto que a região intersticial é aquela onde está presente o líquido dos filmes e das bordas Plateau. O volume de líquido associado com a espuma na interface entre as duas colunas é grande e a maior parte deste líquido se localiza na região intersticial da espuma. A região superficial apresenta um pequeno volume e uma baixa fração de líquido. Portanto, a vazão total de líquido que deixa a coluna de líquido pode ser considerada como sendo a vazão de líquido na região intersticial, ou

$$F = F_i + F_s \approx F_i \quad (30)$$

onde F_i é a vazão de líquido na região intersticial e F_s a vazão de líquido na região superficial.

Apesar da vazão de líquido na região superficial ser desprezível se comparada com a vazão de líquido na região intersticial, o mesmo não é válido para as vazões mássicas do surfatante. A concentração superficial do tensoativo é alta devido a adsorção deste material na superfície das bolhas que ascendem na coluna de líquido. A vazão mássica total é representada por

$$\dot{m}_f = \dot{m}_i + \dot{m}_s \quad (31)$$

onde $\dot{m}_i$ e $\dot{m}_s$ são as vazões mássicas de tensoativo nas regiões intersticial e superficial, respectivamente.

O termo da vazão mássica de surfatante na região na região intersticial é obtida pelo produto da vazão volumétrica do líquido arrastado da coluna de líquido pela concentração do surfatante nesta corrente. A vazão mássica de tensoativo presente na superfície das bolhas na interface das duas colunas é igual ao produto entre o número de bolhas produzidas por unidade de tempo, a área de cada bolha e a concentração superficial do tensoativo. Assim, a vazão mássica de tensoativo que é retirado da coluna de líquido é dada por

$$\dot{m}_f = F_i C_f + \eta A_b \Gamma_{saída} = F C_f + \frac{Q}{V_b} A_b \Gamma_{saída} \quad (32)$$

onde C_f é a concentração de tensoativo no líquido intersticial da espuma, η é o número de bolhas produzidas por unidade de tempo, A_b é a área de uma bolha de gás, V_b é o volume de uma bolha de gás, Q é a vazão de gás e $\Gamma_{saída}$ é a concentração superficial do surfatante na saída da coluna de líquido. O número

de bolhas produzidas por unidade de tempo é obtido pela razão entre a vazão de gás e o volume de uma bolha.

A massa de tensoativo na coluna de líquido está distribuída na superfície das bolhas e dissolvida no líquido da coluna. O número total de bolhas presentes na coluna de líquido é conseguido pela divisão do volume de gás presente na coluna de líquido pelo volume de uma bolha. Desta forma, a massa total de tensoativo na coluna de líquido é

$$m_{cl} = \frac{V\varepsilon_g}{V_b} A_b \Gamma_m + (1 - \varepsilon_g) V C_b \quad (33)$$

onde V é o volume da coluna de líquido, C_b é a concentração da solução de surfatante na coluna de líquido e Γ_m é a concentração superficial média do tensoativo na coluna de líquido.

Substituindo as equações (29), (32) e (33) na equação (28), obtêm-se a equação do balanço de massa na coluna de líquido, dada por

$$DC_d = FC_f + \frac{Q}{V_b} A_b \Gamma_{saída} + \frac{d}{dt} \left[\frac{V\varepsilon_g}{V_b} A_b \Gamma_m + (1 - \varepsilon_g) V C_b \right] \quad (34)$$

O primeiro termo da derivada com o tempo pode ser desconsiderado se comparado com o segundo, uma vez que a quantidade de tensoativo presente na coluna de líquido é muito maior do que a adsorvida na superfície das bolhas.

Para ilustrar a diferença nas ordens de grandeza destes termos pode-se considerar uma coluna de líquido contendo 1000 ml de uma solução a 100 mg/l de albumina de soro bovino. Um valor típico do diâmetro das bolhas para este sistema é de 1 mm e a fração de gás na coluna de líquido de 0,05. O termo

de Γ_m pode ser superestimado considerando este como sendo a concentração superficial em equilíbrio com a concentração de proteína no seio do líquido. Nestas condições o primeiro termo da derivada com o tempo é igual a 0,375 mg enquanto que o segundo termo apresenta um valor de 95 mg, ou seja, o segundo termo é cerca de 250 vezes maior que o primeiro.

A concentração de tensoativo no líquido intersticial da espuma (C_f) é igual a concentração de tensoativo na coluna de líquido (C_b) uma vez que o líquido intersticial é proveniente do arraste da solução que compõe a coluna de líquido. Se a taxa de coalescência das bolhas na coluna de espuma é baixa, a concentração de tensoativo no drenado (C_d) também é aproximadamente igual a C_b .

Desta forma, utilizando-se as considerações acima citadas, a equação (34) pode ser escrita

$$\left\{ D - F - \frac{d}{dt}[(1 - \varepsilon_g)V] \right\} C_b = \frac{Q}{V_b} A_b \Gamma_{saída} + (1 - \varepsilon_g)V \frac{dC_b}{dt} \quad (35)$$

O termo que multiplica a concentração de tensoativo na coluna de líquido torna-se igual a zero pela substituição da equação do balanço global de massa na coluna de líquido (equação 27). Assim, a equação (35) pode ser escrita como

$$\frac{dC_b}{dt} = - \frac{QA_b}{V(1 - \varepsilon_g)V_b} \Gamma_{saída} = - \frac{V_g}{(1 - \varepsilon_g)H} \frac{A_b}{V_b} \Gamma_{saída} \quad (36)$$

onde H é a altura da coluna de líquido e V_g é a velocidade superficial do gás. A velocidade superficial é definida como a razão entre a vazão de gás e a área da seção transversal da coluna de fracionamento.

As bolhas presentes na coluna de líquido podem ser consideradas como esféricas uma vez que as velocidades de ascensão não são muito grandes e o diâmetro das bolhas é pequeno. Desta forma, a equação (36) torna-se

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{6V_g}{(1-\epsilon_g)Hd_b}\Gamma_{saída} \quad (37)$$

onde d_b é o diâmetro médio das bolhas.

A equação (37) representa a variação da concentração do tensoativo na coluna de líquido com o tempo para uma coluna de fracionamento com espuma operando em semi-batelada. Para se resolver esta equação é necessário conhecer o valor da concentração superficial do tensoativo na saída da coluna de líquido. Este valor pode ser obtido através de um balanço de massa ao redor das bolhas de gás presente na coluna de líquido descrito a seguir.

1.3. Balanço de Massa para o Tensoativo na Superfície das Bolhas

O modelo para a adsorção do material com atividade superficial na superfície das bolhas é similar ao proposto por Ward e Tordai (1946). Quando as bolhas de gás entram na coluna de líquido, as moléculas de tensoativo, presente em uma fina camada ao redor das bolhas, irão adsorver de maneira completa e instantânea na interface gás líquido. Isto originaria uma camada na qual a concentração do tensoativo é diferente da do seio do líquido. Nesta formulação matemática, considerou-se ainda que a concentração superficial de tensoativo está em equilíbrio com a concentração de tensoativo presente na camada ao redor das bolhas. A concentração de surfatante na camada ao redor das bolhas aumenta durante a ascensão das bolhas de gás na coluna de líquido como um resultado da transferência de massa do tensoativo entre o seio do

líquido e a região ao redor das bolhas. Um esquema da região superficial das bolhas de gás na coluna de líquido é apresentado na Figura 14.

Desta forma, equação do balanço de massa obtida para a ascensão de uma bolha de gás em um líquido, considerando o modelo de Ward e Tordai (1946) é dada por

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \frac{k_L a (C_b - C_s) V_b}{A_b \varepsilon_g} = \frac{k_L a (C_b - C_s) d_b}{6 \varepsilon_g} \quad (38)$$

onde Γ é a concentração superficial do tensoativo, τ é o tempo durante a ascensão das bolhas de gás na coluna de líquido, $k_L a$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa e C_s é a concentração de tensoativo na camada ao redor das bolhas de gás.

A variação da concentração superficial com o tempo pode ser convertida para variações com a posição na coluna de líquido utilizando a seguinte relação

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma}{d\tau} &= \frac{d\Gamma}{dz} \frac{dz}{d\tau} = v \frac{d\Gamma}{dz} \\ v &= \frac{V_g}{\varepsilon_g} \\ \frac{d\Gamma}{d\tau} &= \frac{V_g}{\varepsilon_g} \frac{d\Gamma}{dz} \end{aligned} \quad (39)$$

onde v é a velocidade de ascensão das bolhas na coluna de líquido.

Substituindo a equação (39) em (38) e rearranjando, a seguinte equação é obtida

$$\frac{d\Gamma}{dz} = \frac{k_L a d_b (C_b - C_s)}{6V_g} \quad (40)$$

A equação (40) pode ser integrada levando a

$$\int_0^{\Gamma_{saída}} \frac{d\Gamma}{(C_b - C_s)} = \int_0^H \frac{k_L a d_b}{6V_g} dz \quad (41)$$

A equação (41) determina a concentração superficial do tensoativo na saída da coluna de líquido em função do coeficiente volumétrico de transferência de massa, do diâmetro das bolhas de gás, da velocidade superficial do gás e da altura da coluna de líquido. O tempo de ascensão das bolhas de gás na coluna de líquido é pequeno e desta forma pode-se considerar que o coeficiente volumétrico de transferência de massa e o diâmetro das bolhas sejam constantes durante a subida de um conjunto particular de bolhas. Portanto, o lado direito da equação (41) pode ser integrado, resultando em

$$\int_0^{\Gamma_{saída}} \frac{d\Gamma}{(C_b - C_s)} = \frac{k_L a d_b H}{6V_g} \quad (42)$$

O valor da concentração superficial de tensoativo na saída da coluna de líquido pode ser determinada usando a equação (42) se a isoterma de adsorção do tensoativo e uma correlação adequada para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência da massa possam ser obtidas. A isoterma de adsorção representa uma relação entre as concentrações do tensoativo na superfície das bolhas e na região ao redor das bolhas.

1.4. Resolução das Equações do Balanço de Massa

O decréscimo na concentração de tensoativo na coluna de líquido com o tempo pode ser obtido a partir da resolução das equações do balanço de massa para o surfatante na coluna de líquido e para o surfatante na região superficial ao redor das bolhas. Na resolução destas equações considerou-se pseudo estado estacionário na coluna de líquido, ou seja, a concentração de tensoativo na coluna de líquido, a altura da coluna de líquido e o diâmetro médio das bolhas permanecem constantes durante a ascensão de uma bolha na coluna de líquido. Esta consideração é razoável uma vez que o tempo de ascensão das bolhas é pequeno para que se considere variações significativas nestas variáveis do sistema.

A equação do balanço de massa para o tensoativo na coluna de líquido foi resolvida através do uso da técnica de diferenças finitas. Assim, a equação (37) foi discretizada por

$$C_b^{n+1} = C_b^n - \Delta t \frac{6V_g}{(1 - \varepsilon_g)H^n d_b^n} \Gamma_{saída}^n \quad (43)$$

onde Δt é o incremento de tempo, o expoente n representa que a variável apresenta o seu valor no tempo t e o expoente $n+1$ representa o valor da variável no tempo $t+\Delta t$.

O valor da fração de gás na coluna de líquido foi estimado através do uso da correlação de Kumar et al. (1976), a qual é dada por

$$\varepsilon = 0,728 * U - 0,485V_g U^2 + 0,095U^3 \quad (44)$$

$$\text{onde: } U = V_g \left(\frac{\rho_l^2}{\gamma(\rho_l - \rho_g)g} \right)^{0,25}$$

O valor de $\Gamma_{saída}$ é obtido através da integração numérica da equação (42) utilizando a regra do trapézio. A área abaixo da curva de $1/(C_b - C_s)$ em função de Γ é obtida pelo lado direito da equação (42). O valor de $\Gamma_{saída}$ será o valor de Γ no qual a área obtida pela integração numérica seja igual a área calculada pelo lado direito da equação (42). Uma ilustração deste procedimento pode ser visualizado na Figura 16 para uma solução de albumina do soro bovino com concentração no seio do líquido de 150 mg/l.

A curva de $1/(C_b - C_s)$ em função de Γ é calculada para cada valor da concentração do tensoativo no seio do líquido, sendo que os valores da concentração superficial e da concentração ao redor das bolhas do surfatante são relacionados pela isoterma de adsorção do surfatante.

Para a resolução da equação (42), o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$, deve ser conhecido. Há diversas correlações para a predição de $k_L a$ em coluna de bolhas (Akita e Yoshida, 1973; Hikita et al., 1981; Kawase et al., 1987; Ozturk et al., 1987; Cho e Wakao, 1988 e Akita, 1989), porém, os valores do diâmetro médio das bolhas apresentados são maiores que os obtidos nos experimentos de fracionamento com espuma. Deckwer e Schumpe (1993) apresentaram uma comparação entre diversas correlações para predição de $k_L a$ e recomendaram a utilização da correlação proposta por Ozturk et al. (1987) para colunas de bolhas com diâmetros inferiores a 9,5 cm. Assim, a correlação de Ozturk et al. (1987) foi empregada na determinação de $\Gamma_{saída}$ a partir da equação (42). Esta correlação é dada por

$$\left(\frac{k_L a d_b^2}{D_i} \right) = 0,62 \left(\frac{\mu_f}{\rho_l D_i} \right)^{0,5} \left(\frac{g \rho_l d_b^2}{\gamma} \right)^{0,33} \left(\frac{g \rho_l^2 d_b^3}{\mu_l^2} \right)^{0,29} \left(\frac{V_g}{\sqrt{g d_b}} \right)^{0,68} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0,04} \quad (45)$$

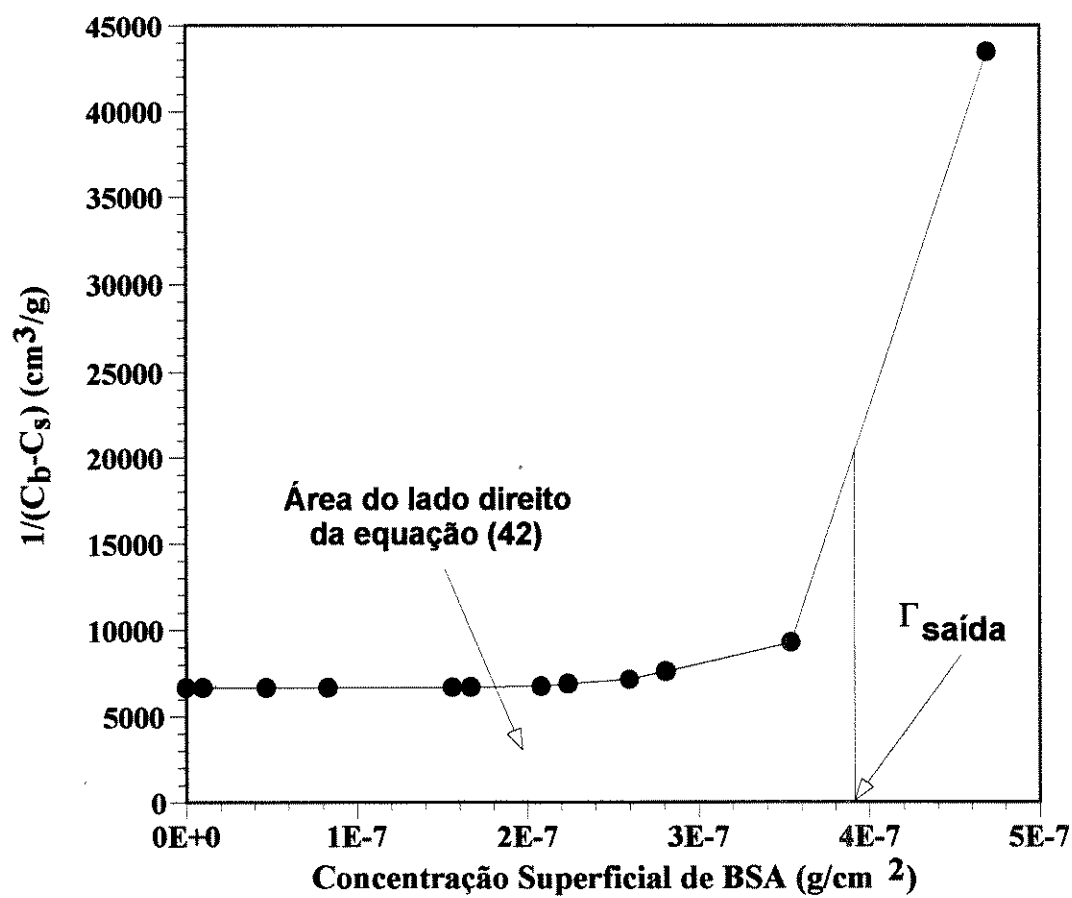


Figura 1 - Esquema da determinação da concentração superficial do tensoativo na saída da coluna de líquido.

onde D_i é o coeficiente de difusão do tensoativo, μ_f é a viscosidade do líquido, g é a aceleração da gravidade, γ é a tensão superficial e ρ_l e ρ_g são as densidades do líquido e do gás, respectivamente.

A resolução das equações (42) e (43) foi realizada utilizando o fluxograma apresentado na Figura 17.

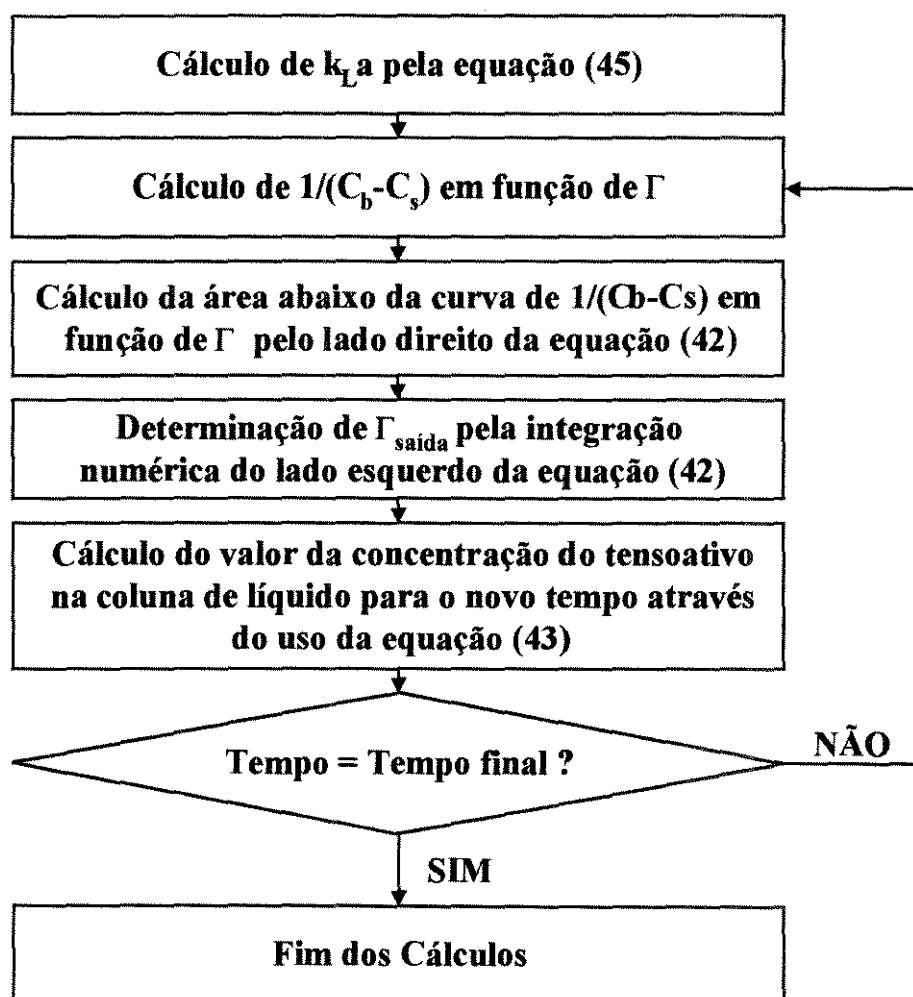


Figura 17 - Fluxograma para a resolução das equações do balanço de massa para o tensoativo na coluna de líquido e na superfície das bolhas.

2. Determinação da Concentração de Tensoativos na Coluna de Líquido para o Fracionamento com Espuma Semi-Batelada de uma Mistura de Surfatantes

O fracionamento com espuma pode ser empregado para a separação de materiais com diferentes afinidades de adsorção na interface gás-líquido. Com o intuito de ser prever o comportamento da operação de uma coluna de fracionamento contendo vários surfatantes foi desenvolvido um modelo matemático para a determinação da variação da concentração dos tensoativos na coluna de líquido com o tempo para uma coluna de fracionamento operando em semi-batelada. Este modelo é limitado para o caso onde a adsorção do tensoativo possa ser representado pela isoterma de Langmuir. As equações do modelo foram obtidas através do balanço de massa para cada tensoativo na coluna de líquido, do balanço de massa para cada tensoativo na região ao redor das bolhas e das isotermas de adsorção de cada tensoativo.

2.1. Balanço de Massa para cada Tensoativo na Coluna de Líquido

O balanço de massa para o tensoativo na coluna de líquido segue as mesmas considerações utilizadas na seção 1.2 deste capítulo. Desta forma, considera-se que as bolhas de gás na coluna de líquido são esféricas, que a concentração do tensoativo no seio do líquido não apresenta gradientes radial ou axial na coluna de líquido e que a concentrações de tensoativo no líquido drenado da coluna de espuma e na solução arrastado da coluna de líquido presente na região intersticial da espuma são iguais a concentração do tensoativo na coluna de líquido. Com estas considerações, as equações do balanço de massa para cada tensoativo na coluna de líquido são representadas por

$$\frac{dC_{bi}}{dt} = - \frac{6V_g}{(1 - \varepsilon_g)Hd_b} \Gamma_{isaída} \quad (46)$$

onde C_{bi} é a concentração do surfatante i no seio do líquido e $\Gamma_{isaída}$ é a concentração superficial do tensoativo i .

A variação da concentração de cada tensoativo na coluna de líquido pode ser obtida a partir da equação (46) se os valores das concentrações superficiais de cada surfatante na saída da coluna de líquido forem conhecidos. Estes valores podem ser obtidos através de balanços de massa para cada surfatante na região ao redor das bolhas.

2.2. Balanço de Massa para cada Surfatante na Região ao Redor das Bolhas

O modelo para a adsorção de cada tensoativo na interface gás-líquido é semelhante ao apresentado para a adsorção de somente um tensoativo. Desta forma, as equações do balanço de massa para cada tensoativo na região ao redor das bolhas de gás é dada por

$$\frac{d\Gamma_i}{dz} = \frac{(k_L a)_i d_b}{6V_g} (C_{bi} - C_{si}) \quad (47)$$

onde Γ_i é a concentração superficial, $(k_L a)_i$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa e C_{si} é a concentração da sub-camada do tensoativo i .

A isoterma de adsorção do tensoativo representa uma relação entre sua concentração superficial e na região ao redor das bolhas. Para o caso da adsorção competitiva de tensoativos na interface gás-líquido, a isoterma de Langmuir para cada surfatante pode ser expressa como (Hunter et al., 1991)

$$\Gamma_i = \frac{K_i C_{si}}{\hat{a}_i \left(1 + \sum_{j=1}^{NT} K_j C_{sj} \right)} \quad (48)$$

e

$$K_i = K_i^0 \exp \left(-\lambda_i \sum_{j=1}^{NT} \Gamma_j \right) \quad (49)$$

onde K_i é a constante de equilíbrio e $\hat{a}_i$ é a área ocupada por molécula na monocamada do tensoativo i . Estas constantes são obtidas com experimentos para sistemas contendo somente um surfatante. A constante NT representa o número de tensoativos presente na coluna de líquido.

Os valores das concentrações dos tensoativos na sub-camada podem ser obtidas como funções das constantes de adsorção de cada surfatante e dos valores das concentrações superficiais dos tensoativos. A expressão da concentração da região superficial do tensoativo i é dada por

$$C_{si} = \frac{\hat{a}_i \Gamma_i}{K_i \left(1 - \sum_{j=1}^{NT} \hat{a}_j \Gamma_j \right)} \quad (50)$$

A equação (50) pode ser substituída na equação (47) para fornecer a relação para a variação da concentração superficial do tensoativo i com a posição axial na coluna de líquido. Esta relação é expressa por

$$\frac{d\Gamma_i}{dz} = \frac{(k_L a)_i d_b}{6V_g} \left[C_{bi} - \frac{\hat{a}_i \Gamma_i}{K_i \left(1 - \sum_{j=1}^{NT} \hat{a}_j \Gamma_j \right)} \right] \quad (51)$$

As variações das concentrações dos tensoativos na coluna de líquido podem ser obtidas através da resolução das equações (46), (49) e (51) escritas para todos os tensoativos presentes na coluna de líquido. Este sistema foi resolvido para o caso particular da presença de três tensoativos na coluna de líquido.

2.3. Resolução das Equações do Balanço de Massa para o Fracionamento com Espuma de uma Mistura de Três Surfatantes

As equações do balanço de massa foram escritas para o fracionamento com espuma de uma solução contendo três álcoois etoxilados (C12E5, C12E8 e C16E8).

As equações para o balanço de massa para os tensoativos na coluna de líquido e na região ao redor das bolhas podem ser obtidas pela expansão das equações (46), (49) e (51) para cada tensoativo. Desta forma, estas equações são dadas por

$$\frac{dC_{bA}}{dt} = - \frac{6V_g}{(1 - \varepsilon_g)Hd_b} \Gamma_{A\text{saída}} \quad (52)$$

$$\frac{dC_{bB}}{dt} = -\frac{6V_g}{(1-\varepsilon_g)Hd_b} \Gamma_{Bsaída} \quad (53)$$

$$\frac{dC_{bC}}{dt} = -\frac{6V_g}{(1-\varepsilon_g)Hd_b} \Gamma_{Csaída} \quad (54)$$

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = \frac{(k_L a)_A d_b}{6V_g} \left[C_{bA} - \frac{\hat{a}_A \Gamma_A}{K_A (1 - \hat{a}_A \Gamma_A - \hat{a}_B \Gamma_B - \hat{a}_C \Gamma_C)} \right] \quad (55)$$

$$\frac{d\Gamma_B}{dz} = \frac{(k_L a)_B d_b}{6V_g} \left[C_{bB} - \frac{\hat{a}_B \Gamma_B}{K_B (1 - \hat{a}_A \Gamma_A - \hat{a}_B \Gamma_B - \hat{a}_C \Gamma_C)} \right] \quad (56)$$

$$\frac{d\Gamma_C}{dz} = \frac{(k_L a)_C d_b}{6V_g} \left[C_{bC} - \frac{\hat{a}_C \Gamma_C}{K_C (1 - \hat{a}_A \Gamma_A - \hat{a}_B \Gamma_B - \hat{a}_C \Gamma_C)} \right] \quad (57)$$

$$K_A = K_A^0 \exp[-\lambda_A (\Gamma_A + \Gamma_B + \Gamma_C)] \quad (58)$$

$$K_B = K_B^0 \exp[-\lambda_B (\Gamma_A + \Gamma_B + \Gamma_C)] \quad (59)$$

$$K_C = K_C^0 \exp[-\lambda_C (\Gamma_A + \Gamma_B + \Gamma_C)] \quad (60)$$

onde A, B e C representam o tensoativo C12E5, C12E8 e C16E8, respectivamente.

As equações (52) a (54) representam as variações das concentrações dos tensoativos na coluna de líquido com o tempo e podem ser resolvidas através da utilização do método das diferenças finitas. As equações (55) a (57) formam um sistema de equações que representam as variações das

concentrações superficiais dos três surfatantes na coluna de líquido. Este sistema de equações diferenciais foi integrado utilizando o método de Runge-Kutta de quinta ordem de Cash-Karp com controle do tamanho do incremento de espaço (Press et al., 1992).

3. Modelo para a Determinação das Concentrações de Tensoativo nas Colunas de Líquido e de Espuma para o Fracionamento Contínuo com Espuma

O modelo para a determinação da concentração de tensoativo na coluna de líquido é obtido através do balanço global de massa na coluna de líquido, do balanço de massa para o tensoativo na coluna de líquido e pelo balanço de massa para o tensoativo na superfície das bolhas de gás. A variação da concentração do tensoativo com a posição axial na coluna de espuma é obtida através do balanço de massa nesta coluna, considerando um modelo similar ao utilizado por Brown et al. (1990).

3.1. Balanço Global de Massa na Coluna de Líquido

O balanço global de massa na coluna de líquido de uma coluna de fracionamento operando em estado estacionário é dado por

$$D + I = F + O \quad (61)$$

onde D, I, F e O são as vazões volumétricas de líquido drenado da espuma, da alimentação, de líquido arrastado pelas bolhas na saída da coluna de líquido e do produto de fundo da coluna de fracionamento.

3.2. Balanço de Massa para o Surfatante na Coluna de Líquido

O balanço de massa para o surfatante é representado por

$$\dot{m}_D + \dot{m}_I = \dot{m}_F + \dot{m}_O \quad (62)$$

onde $\dot{m}_D$, $\dot{m}_I$, $\dot{m}_F$ e $\dot{m}_O$ são as vazões mássicas do tensoativo no drenado, na alimentação, na solução arrastada da coluna de líquido e no produto de fundo, respectivamente.

A vazão mássica do tensoativo que deixa a coluna de líquido junto com as bolhas de gás pode ser novamente dividida em duas frações: o tensoativo adsorvido na superfície das bolhas e presente no líquido intersticial. A vazão de líquido na região superficial das bolhas pode ser desconsiderada se comparada com a vazão de líquido na região intersticial da espuma. Assim, a equação (62) pode ser escrita como

$$DC_D + IC_I = FC_F + \frac{Q}{V_b} A_b \Gamma_{saída} + OC_O \quad (63)$$

Pode-se considerar que a concentração do tensoativo na coluna de líquido é igual em todos os pontos devido a agitação causada pela ascensão das bolhas de gás nesta coluna. Desta forma, a concentração do tensoativo no produto de fundo da coluna e na solução arrastada pelas bolhas de gás são iguais a concentração do tensoativo na coluna de líquido. Se a taxa de rompimento das bolhas for baixa, a concentração do tensoativo no líquido drenado da coluna de espuma será próxima da concentração na coluna de líquido. Aplicando estas considerações na equação (63) e rearranjando, têm-se

$$(D - F - O)C_b + IC_I = \frac{QA_b}{V_b} \Gamma_{saída} \quad (64)$$

Substituindo a equação (61) na (64) e considerando que as bolhas na coluna de líquido são esféricas, obtêm-se

$$I(C_I - C_b) = \frac{QA_b}{V_b} \Gamma_{saída} = \frac{6V_g A_c}{d_b} \Gamma_{saída} \quad (65)$$

A concentração de tensoativo na coluna de líquido pode ser obtida a partir da equação (65) se o valor de $\Gamma_{saída}$ for determinado. Este valor pode ser obtido através do balanço de massa para o tensoativo na região ao redor das bolhas de gás.

3.3. Balanço de Massa na Superfície das Bolhas de Gás

O modelo de adsorção utilizado para determinar a variação da concentração superficial do tensoativo com a posição axial na coluna de líquido é o proposto por Ward e Tordai (1946). Desta forma, a equação (38) pode ser utilizada para a variação da concentração superficial do tensoativo com o tempo de ascensão na coluna de líquido, ou

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \frac{k_L a (C_b - C_s) V_b}{A_b \epsilon_g} = \frac{k_L a (C_b - C_s) d_b}{6 \epsilon_g} \quad (38)$$

A variação da concentração superficial do tensoativo com o tempo de ascensão pode ser substituída pela variação da concentração superficial do tensoativo com a posição axial na coluna de líquido através do uso da seguinte relação

$$\begin{aligned}\frac{d\Gamma}{d\tau} &= \frac{d\Gamma}{dz} \frac{dz}{d\tau} = v \frac{d\Gamma}{dz} \\ v &= \frac{V_g}{\epsilon_g} - \frac{V_l}{(1 - \epsilon_g)} \\ \frac{d\Gamma}{d\tau} &= \left[\frac{V_g}{\epsilon_g} - \frac{V_l}{(1 - \epsilon_g)} \right] \frac{d\Gamma}{dz}\end{aligned}\tag{66}$$

onde V_l é a velocidade superficial do líquido na coluna de fracionamento.

Substituindo a equação (66) na (38) e rearranjando, têm-se

$$\frac{d\Gamma}{dz} = \frac{k_L a (C_b - C_s) d_b}{6 \left[V_g - \frac{\epsilon_g V_l}{(1 - \epsilon_g)} \right]}\tag{67}$$

A vazão de alimentação da coluna de fracionamento com espuma é mantida em um baixo valor devido a diminuição da eficiência do processo com o aumento da vazão de alimentação. A velocidade superficial do líquido é

$$V_l = \frac{O}{A_c}\tag{68}$$

O valor máximo que pode atingir a velocidade superficial do líquido ocorre quando a vazão do fundo da coluna é igual a vazão de alimentação. Nos experimentos apresentados no capítulo de resultados, o máximo valor da velocidade superficial do líquido considerando que a vazão do fundo da coluna seja igual a vazão de alimentação foi de 0,028 cm/s enquanto que a velocidade superficial de gás mínima foi de 0,15 cm/s. A fração de gás na coluna de líquido de uma coluna de fracionamento com espuma geralmente é inferior a 0,05. Desta forma, o segundo termo do colchete é muito menor do que o primeiro e pode ser desprezado. Com esta consideração, a equação (67) torna-se igual a (40) e a concentração superficial do tensoativo na saída da coluna de líquido pode ser obtida pela equação (42), ou

$$\int_0^{\Gamma_{\text{saída}}} \frac{d\Gamma}{(C_b - C_s)} = \frac{k_L a d_b H}{6V_g} \quad (42)$$

O valor de $k_L a$ deve ser obtido utilizando correlações que levem em consideração o escoamento contracorrente entre o líquido e as bolhas de gás na coluna de líquido

3.4. Balanço de Massa na Coluna de Espuma

O fenômeno mais importante que ocorre na coluna de espuma é a drenagem de parte do líquido presente nesta coluna. Uma consequência da drenagem é o aumento da representatividade do material adsorvido na interface gás-líquido levando a um aumento da concentração do tensoativo no líquido formado pela ruptura das bolhas de espuma. Na elaboração do modelo considerou-se que as bolhas de gás apresentavam geometria dodecaédrica com

faces pentagonais. O modelo não considera a coalescência das bolhas, a difusão de gás interbolhas e a distribuição do diâmetro das bolhas de gás na coluna de espuma.

A Figura 18 apresenta um esquema do plano da coluna de espuma no qual foi efetuado o balanço de massa.

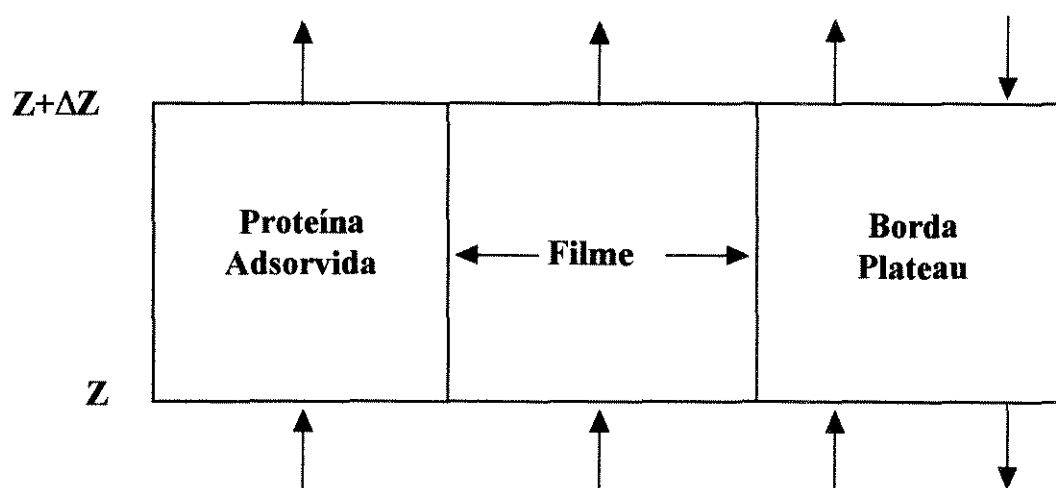


Figura 18 - Esquema das regiões da coluna de espuma.

3.4.1. Balanço de Massa na Região Superficial

A região superficial das bolhas apresenta uma espessura muito diminuta e desta forma a massa total associada com esta região pode ser desprezada se comparada com a massa total presente nos filmes e nas bordas Plateau.

3.4.2. Balanço Global de Massa nos Filmes

A equação que representa o balanço de massa nos filmes é a apresentada por Brown et al. (1990), a qual é dada por

$$\frac{d}{dz}(\eta n_f A_f X_f) + \frac{(1 - \varepsilon_l)}{V_b} n_f A_f V_a = 0 \quad (21)$$

onde a velocidade de afinamento do filme é dada pela equação (16) proposta por Reynolds.

3.4.3. Balanço Global de Massa nas Bordas Plateau

A equação do balanço de massa nas bordas Plateau foi deduzido por Brown et al. (1990), e é expressa por

$$-\frac{d}{dz}(\eta n_p a_p l) + \frac{d}{dz}\left(\frac{4}{15} N n_p a_p u R\right) + N n_f A_f V_a = 0 \quad (22)$$

onde a velocidade do líquido drenado na borda Plateau é dada pela equação (20) deduzida por Desai e Kumar (1982).

A equação (22) pode ser reescrita, fornecendo a variação da área da borda Plateau com a posição axial na coluna de líquido. Esta equação é representada por

$$\begin{aligned} \frac{da_p}{dz} \left[\eta n_p l - \frac{4}{15} n_p u R (1 + a_p - N n_p a_p l) \right] = \\ N n_f A_f V_a - \frac{4}{15} N^2 n_f A_f n_p a_p u R \frac{dX_f}{dz} \end{aligned} \quad (69)$$

As equações (21) e (69) podem ser integradas numericamente fornecendo as variações da espessura do filme e da área da borda Plateau com a posição axial na coluna de espuma.

3.4.4. Balanço de Massa para o Tensoativo na Interface Gás-Líquido

Se o equilíbrio de adsorção não for atingido na coluna de líquido, alguma quantidade de tensoativo presente no filme pode adsorver na interface gás-líquido durante o tempo de residência das bolhas na coluna de espuma. O balanço de massa para o tensoativo na região superficial pode ser escrita como

$$\frac{d\Gamma}{dz} = \frac{(k_L a)_f (C_f - C_s)}{\eta n_f A_f} \quad (70)$$

onde $(k_L a)_f$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa nos filmes.

Na dedução desta equação considerou-se que o gradiente de concentração para a transferência de massa é dado pela diferença entre a concentração de tensoativo no líquido dos filmes e na região bem próxima da interface. O valor da concentração de surfatante na sub-camada está relacionado com a concentração superficial do tensoativo através de sua isoterma de adsorção.

3.4.5. Balanço de Massa para o Tensoativo Presente nos Filmes

O balanço de massa para a proteína nos filmes é composto por três termos: o termo convectivo do tensoativo sendo carregado junto com o filme, o termo de transferência de massa do tensoativo para a interface gás-líquido e a

perda de surfatante devido a drenagem de líquido para as bordas Plateau. Desta forma, o balanço de massa para a proteína nos filmes é dado por

$$\frac{d}{dz}(\eta n_f A_f X_f C_f) + (k_L a)_f (C_f - C_s) + N n_f A_f V_a C_f = 0 \quad (71)$$

A equação (71) poder ser comparada com a equação (21), fornecendo a seguinte relação para a variação da concentração de tensoativo nos filmes com a posição axial na coluna de espuma

$$\frac{dC_f}{dz} = - \frac{(k_L a)_f (C_f - C_s)}{\eta n_f A_f X_f} \quad (72)$$

3.4.6. Balanço de Massa para o Surfatante nas Bordas Plateau

Nas bordas Plateau ocorre o transporte convectivo do líquido presente nesta região, ocorre a entrada de tensoativo pelo líquido drenado dos filmes e pelo líquido drenado da espuma de um nível superior ao plano do balanço de massa e a saída de tensoativo pela drenagem da borda Plateau sob a ação da gravidade. Desta forma, o balanço de massa para as bordas Plateau é representado por

$$-\frac{d}{dz}(\eta n_p a_p l C_p) + \frac{d}{dz}\left(\frac{4}{15} N n_p a_p u R C_p\right) + N n_f A_f V_a C_f = 0 \quad (73)$$

A equação (73) pode ser comparada com a equação (22), obtendo-se a seguinte relação

$$\frac{dC_p}{dz} = \frac{Nn_f A_f V_a (C_p - C_f)}{4Nn_p a_p uR / 15 - \eta n_p a_p l} \quad (74)$$

A equação (74) representa a variação da concentração do tensoativo nas bordas Plateau com a posição axial na coluna de espuma.

3.5. Condições de Contorno das Equações do Balanço de Massa

As condições de contorno para as equações do balanço global de massa nos filmes e nas bordas Plateau são as mesmas utilizadas por Brown et al. (1990), ou seja, os valores de X_{fo} e a_{po} obtidos pela resolução do sistema formado pelas equação (23) a (26).

As concentrações de tensoativo nos filmes e nas bordas Plateau na entrada da coluna de espuma são iguais a concentração de tensoativo na coluna de líquido, uma vez que o líquido presentes nestas regiões é o arrastado pelas bolhas durante a formação da espuma. A concentração superficial do tensoativo no início da coluna de espuma será igual a concentração superficial do tensoativo na saída da coluna de líquido, $\Gamma_{saída}$.

3.6. Resolução das Equações do Balanço de Massa para as Colunas de Líquido e de Espuma

O valor da concentração do surfatante no seio da coluna de líquido e sua concentração superficial na saída da coluna de líquido podem ser obtidas através de um método iterativo das equações (42) e (65). O valor de $k_L a$ foi estimado pela correlação proposta por Uchida et al. (1989). A Figura 19 mostra um esquema do método utilizado para a resolução das equações.

As equações dos balanços de massa globais e para o tensoativo nas três regiões da coluna de espuma (surfatante adsorvido, filmes e bordas Plateau) foram integradas numericamente utilizando o método de Runge-Kutta de quinta ordem de Cash-Karp com controle do tamanho do incremento da posição (Press et al., 1992).

A velocidade associada com a transferência de massa na coluna de espuma é a de afinamento dos filmes. Esta velocidade é bem menor do que a velocidade de ascensão das bolhas de gás na coluna de líquido, e desta forma o coeficiente volumétrico de transferência de massa na coluna de espuma foi considerado como sendo uma ordem de grandeza menor do que o da coluna de líquido. Este valor não pode ser estimado pois não há correlações disponíveis na literatura.

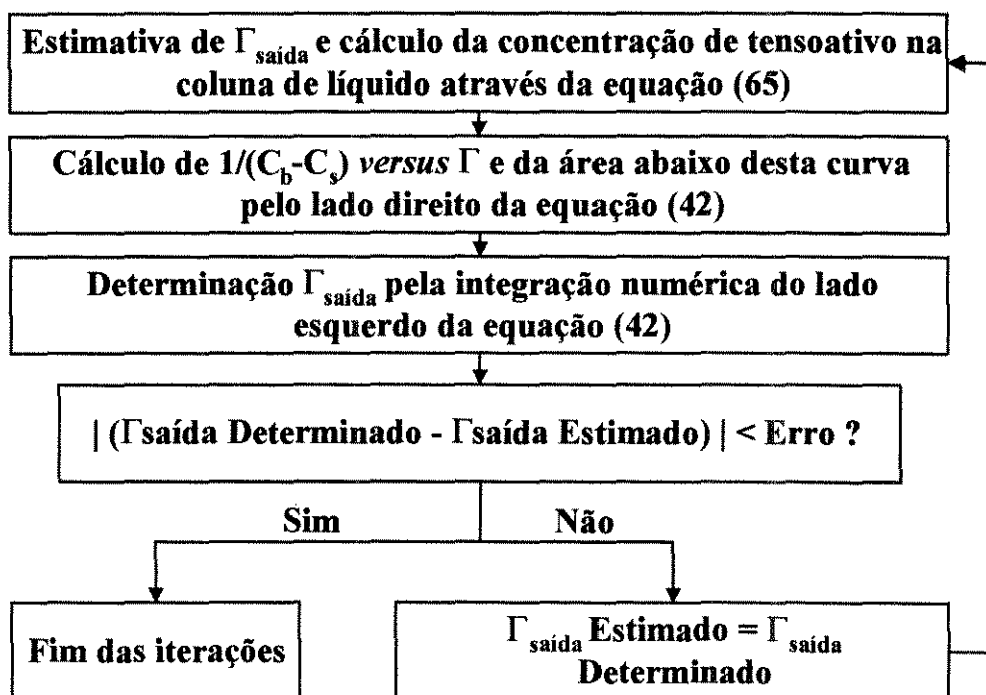


Figura 19 - Fluxograma para a resolução das equações dos balanços de massa na coluna de líquido.

4. Fracionamento com Espuma Considerando o Número de Bolhas na Coluna de Espuma como Constante

No desenvolvimento do modelo para a drenagem de líquido na coluna de espuma, Brown et al. (1990) consideraram que o diâmetro das bolhas de gás não variavam com a posição axial. Desta forma, o número de bolhas por unidade de volume da coluna dado por

$$N = \frac{(1 - \varepsilon)}{V_b} \quad (75)$$

aumenta com a posição axial na coluna de espuma devido a diminuição da fração de líquido. Este aumento no número de bolhas por unidade de volume da coluna de espuma não é observado experimentalmente. Os fenômenos da coalescência e desproporção das bolhas tendem a diminuir o número de bolhas presentes na coluna de espuma.

O modelo aqui desenvolvido considera que o número de bolhas por unidade de volume da coluna de espuma não varia com a posição axial da coluna. Esta consideração é válida para leitos de espuma estáveis formados com gás de baixa solubilidade no líquido, ou seja, onde não há significativa desproporção e a coalescência das bolhas. O volume de líquido que é drenado da espuma é preenchido pelo aumento no volume das bolhas de gás. Utilizando as considerações acima mencionadas e o fato que as bolhas de espuma são representadas por dodecaedros regulares com faces pentagonais, o número de bolhas por unidade de volume da coluna de espuma é expresso por

$$N = \frac{(1 - \varepsilon)}{V_b} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3 + 1,152n_f R^2 X_f + 0,816n_p a_p R} \quad (76)$$

A variação do diâmetro das bolhas de gás na coluna de espuma com a posição axial é obtida através da diferenciação da equação (76), levando em consideração que o número de bolhas por unidade de volume da coluna de espuma é constante. A equação resultante pode ser escrita como

$$\frac{dR}{dz} = - \frac{\left(1,152n_f R^2 \frac{dX_f}{dz} + 0,816n_p R \frac{da_p}{dz} \right)}{4\pi R^2 + 2,304n_f X_f R + 0,816n_p a_p} \quad (77)$$

A equação do balanço de massa nos filmes, levando em consideração a variação do raio das bolhas com a posição axial é dada por

$$0,275V_g n_f \frac{d}{dz} \left(\frac{X_f}{R} \right) + N n_f A_f V_a = 0 \quad (78)$$

e para as bordas Plateau, a equação do balanço de massa é representada por

$$-0,195V_g n_p \frac{d}{dz} \left(\frac{a_p}{R^2} \right) + \frac{0,0077N n_p \rho g}{\mu} \frac{d}{dz} \left(a_p^2 R \right) + N n_f A_f V_a = 0 \quad (79)$$

As equações (78) e (79) foram obtidas a partir das equações (21) e (22), respectivamente, utilizando as expressões de η , A_b , l , N e u em função do raio das bolhas de gás na espuma. Os valores de n_f e n_p para bolhas com geometria

dodecaédrica com faces pentagonais de 6 e 10, respectivamente, foram substituídos para a obtenção das equações (78) e (79).

A equação (77) poder ser substituída nas equações (78) e (79) para fornecer as variações da espessura dos filmes e da área das bordas Plateau com a posição axial para o caso onde o número de bolhas por unidade de volume da coluna de espuma permanece constante. As equações finais que relacionam a espessura dos filmes e da área das bordas Plateau com a posição axial são dadas por

$$\frac{dX_f}{dz} = \frac{AC - B}{1 + AD} \quad (80)$$

e

$$\frac{da_p}{dz} = -C + D \left(\frac{AC - B}{1 + AD} \right) \quad (81)$$

onde:

$$A = \frac{0,816n_p R X_f}{4\pi R^3 + 2,304n_f X_f R^2 + 0,816n_p a_p R + 1,152n_f R^2 X_f}$$

$$B = \frac{NR^2 A_f V_a E}{0,275V_g \left(4\pi R^3 + 2,304n_f X_f R^2 + 0,816n_p a_p R + 1,152n_f R^2 X_f \right)}$$

$$C = \frac{Nn_f A_f V_a}{\frac{0,015Nn_p \rho g a_p R}{\mu} - \frac{0,195V_g n_p}{R^2} + \left(\frac{0,39V_g n_p a_p}{R^3} + \frac{0,0077Nn_p \rho g a_p^2}{\mu} \right) \frac{0,816n_p R}{E}}$$

$$D = \frac{\left(\frac{0,39V_g n_p a_p}{R^3} + \frac{0,0077N n_p \rho g a_p^2}{\mu} \right) \frac{1,152n_f R^2}{E}}{\frac{0,015N n_p \rho g a_p R}{\mu} - \frac{0,195V_g n_p}{R^2} + \left(\frac{0,39V_g n_p a_p}{R^3} + \frac{0,0077N n_p \rho g a_p^2}{\mu} \right) \frac{0,816n_p R}{E}}$$

$$E = 4\pi R^2 + 2,304n_f X_f R + 0,816n_p a_p$$

O valor do enriquecimento obtido na coluna de fracionamento com espuma pode ser representado por (Brown, 1988)

$$\text{Enriquecimento} = \frac{N n_f A_f \Gamma}{C_I \varepsilon_I} + \frac{C}{C_I} \quad (82)$$

onde

$$\varepsilon_I = \frac{n_f A_f X_f + n_p a_p l}{V_b + n_f A_f X_f + n_p a_p l} \quad (83)$$

Portanto, se os valores de X_f , a_p e R são conhecidos na saída da coluna de espuma, é possível determinar o enriquecimento do tensoativo na coluna de fracionamento.

Com este objetivo, as equações (77), (80) e (81) foram integradas numericamente utilizando o método de Runge-Kutta de quinta ordem de Cash-Karp com controle do tamanho de incremento (Press et al., 1992). As condições de contorno utilizadas para as equações (80) e (81) no início da

coluna de espuma foram as mesmas utilizadas por Brown et al. (1990), ou seja, os valores de a_{p0} e X_{f0} obtidos a partir da resolução do sistema formado pelas equações (23) a (26). A condição de contorno da equação (77) foi obtida através da consideração do raio máximo das bolhas observado no início da coluna de espuma por Brown et al. (1990).

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão demonstrados os resultados do fracionamento de soluções de albumina do soro bovino em colunas de bolhas e de espuma operando em semi-batelada e em contínuo. Os resultados dos modelos matemáticos presentes no Capítulo IV também serão apresentados.

1. Fracionamento Semi-Batelada de Soluções de Albumina do Soro Bovino

Os resultados apresentados nesta seção, a não ser os experimentos para a determinação do diâmetro das bolhas e os experimentos utilizando o constritor de área na coluna de espuma, representam o valor médio obtido por pelo menos dois experimentos.

1.1. Diâmetro das Bolhas na Coluna de Líquido

O diâmetro das bolhas presentes na coluna de líquido do fracionamento com espuma semi-batelada de soluções de albumina do soro bovino com concentração inicial de 100 mg/l puderam ser determinados a partir do método fotográfico.

No caso do fracionamento com espuma das soluções de albumina do soro bovino com concentração inicial de 300 mg/l não foi possível determinar o valor do diâmetro das bolhas na coluna de líquido devido a dois fatores. O primeiro foi o alto número de bolhas com pequeno diâmetro presentes no

início do experimento, o que levou a fotografias sem muita definição de imagem. O segundo foi os baixos valores de altura da coluna de líquido apresentados para tempos de operação maiores que seis minutos, o que possibilitou somente a visualização das bolhas presentes na coluna de espuma.

Um exemplo da distribuição do diâmetro das bolhas obtidos pelo método fotográfico pode ser observado na Figura 20, sendo que os gráficos das demais distribuições podem ser visualizados no Apêndice A1. As distribuições dos diâmetros das bolhas apresentadas para a concentração inicial de proteína de 300 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,45 cm/s são para as bolhas presentes no início da coluna de espuma. Se os efeitos da coalescência e a desproporção das bolhas de gás possam ser desprezados, o diâmetro das bolhas na coluna de espuma devem ser iguais ao diâmetro das bolhas na coluna de líquido (Lee e Maa, 1986). Pode-se observar nestas figuras que a distribuição do diâmetro das bolhas foi unimodal no início dos experimentos, apresentando dois ou mais picos no final dos experimentos. A presença de vários picos de diâmetro das bolhas pode ser um indicativo de coalescência das bolhas na coluna de líquido.

A Figura 21 apresenta o diâmetro médio de Sauter como uma função do tempo, tendo como parâmetros a velocidade superficial do gás e a concentração inicial de BSA. No fracionamento com espuma de soluções de albumina do soro bovino com concentração inicial de 100 mg/l o diâmetro das bolhas é praticamente constante até um certo tempo aumentando porém na etapa final do fracionamento. Graham e Phillips (1979) mostraram que a tensão superficial de equilíbrio de soluções de BSA em tampão fosfato é constante e igual a 55 mN/m para toda a faixa de concentrações de proteína observadas nos experimentos. Este valor constante de tensão superficial pode ser responsável pelo valor quase constante do diâmetro das bolhas com o tempo observado no início dos experimentos. Após um certo

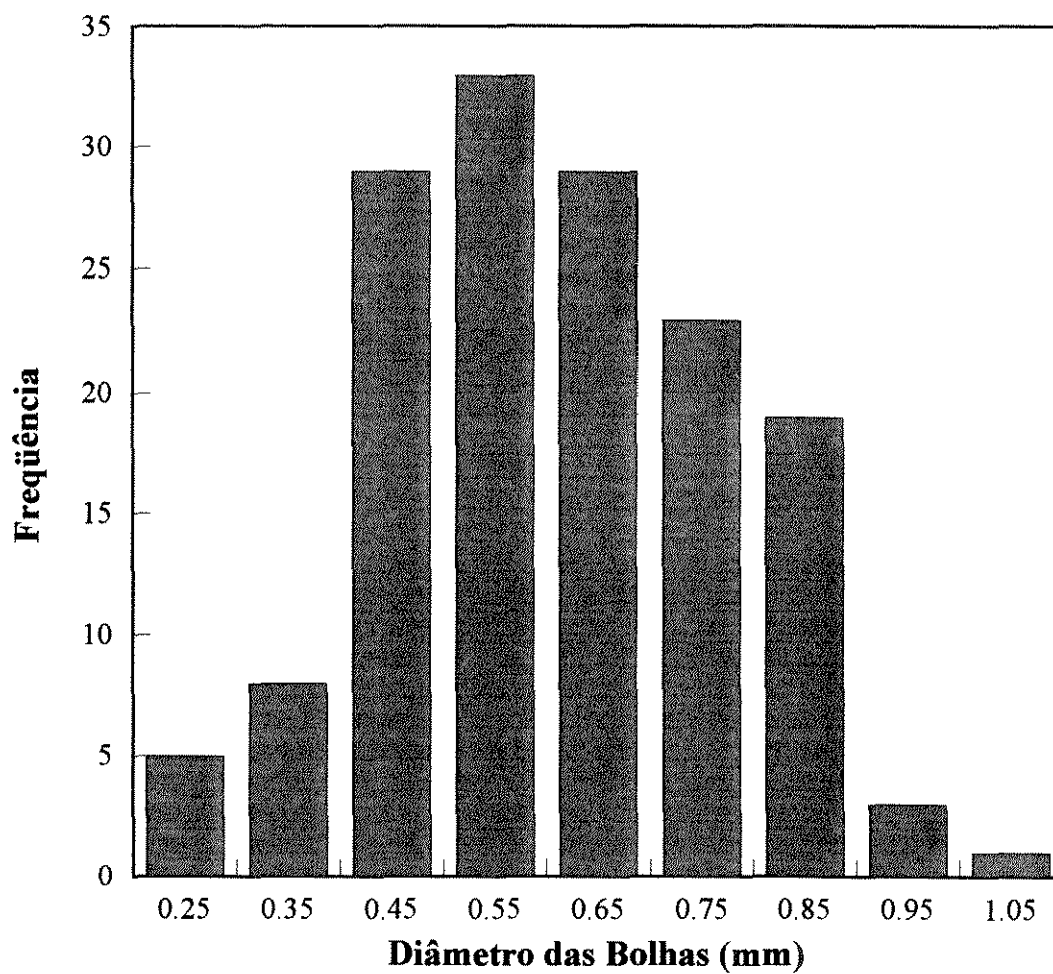


Figura 20 - Distribuição do diâmetro das bolhas presentes na coluna de líquido. Concentração inicial de proteína de 100 mg/l, velocidade superficial do gás de 0,15 cm/s no início do experimento.

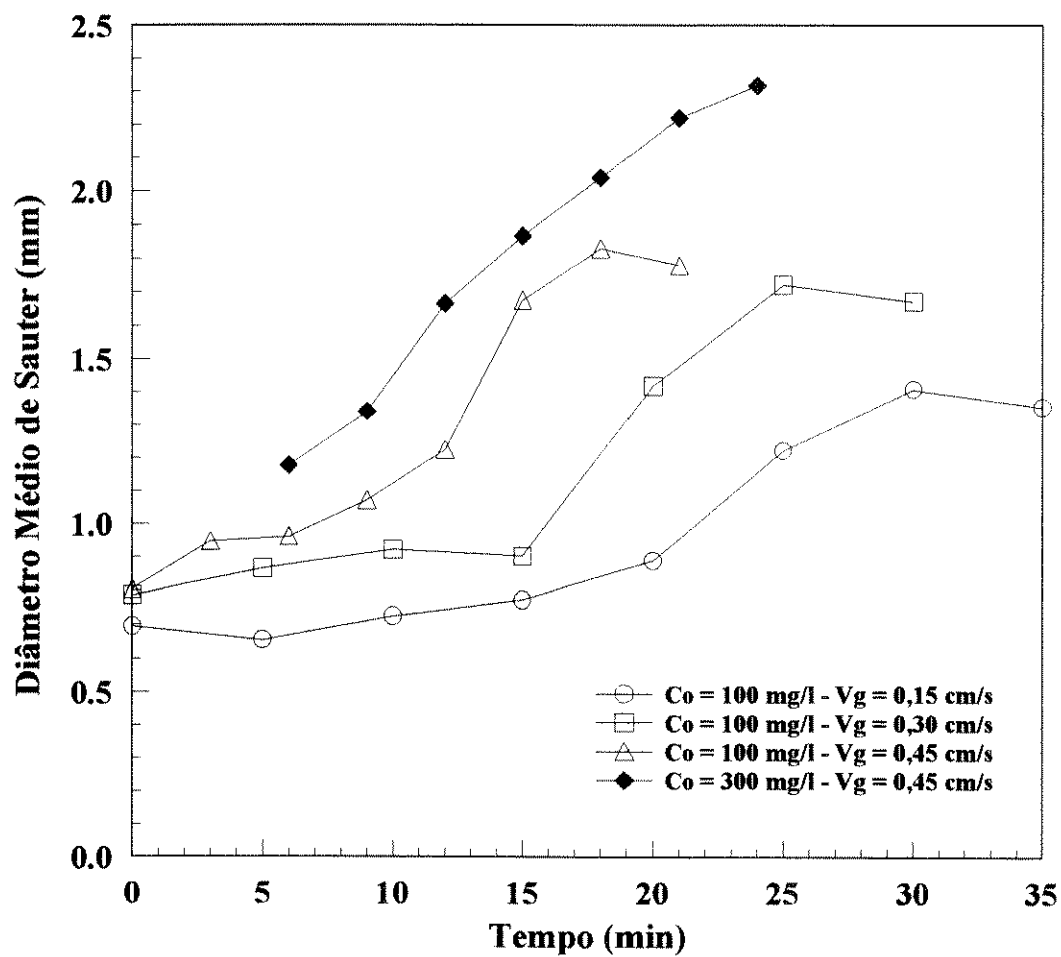


Figura 21 - Variação do diâmetro médio de Sauter com o tempo para o fracionamento com espuma semi-batelada de soluções de BSA.

tempo, a concentração de tensoativo na coluna de líquido diminui e o equilíbrio de adsorção da proteína na interface gás-líquido é menos provável, o que pode ocasionar o aumento do diâmetro das bolhas. A Figura 21 também mostra um aumento do diâmetro das bolhas com o aumento da velocidade superficial do gás. Quanto maior a velocidade superficial do gás, mais rapidamente as bolhas de gás são aceleradas durante o processo de formação das bolhas, resultando em um maior diâmetro das bolhas (Chen et al., 1994). Um aumento na velocidade superficial do gás aumenta o número de bolhas na placa distribuidora o que favorece a coalescência das bolhas e portanto, um aumento no diâmetro das bolhas presentes na coluna de líquido (Ahmed e Dickinson, 1990).

A curva de diâmetro médio das bolhas com o tempo para o fracionamento com espuma de uma solução de albumina do soro bovino com concentração inicial de 300 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,45 cm/s não apresentou um valor constante no diâmetro médio das bolhas para os pontos onde foi possível determinar o diâmetro das bolhas a partir do slide da coluna de líquido.

No fracionamento com espuma de soluções de BSA a 300 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,45 cm/s, a altura da coluna de líquido diminui rapidamente, sendo que no tempo de operação da coluna de seis minutos ela possui um valor de 1,5 cm. Desta forma, praticamente não há uma coluna de líquido sobre o distribuidor de gás, o que propicia a formação de bolhas com maiores diâmetros. Com o passar do tempo, a altura da coluna de líquido aumenta, porém a concentração de proteína nesta coluna diminui. O efeito da diminuição da concentração de proteína na coluna de líquido é mais importante que o aumento da coluna de líquido e pode-se observar na Figura 21 o aumento do diâmetro das bolhas com o tempo de operação da coluna de fracionamento.

1.2. Altura da Coluna de Líquido

As variações experimentais da altura da coluna de líquido com o tempo e velocidade superficial do gás são ilustradas nas Figura 22 e 23 para concentrações iniciais de proteína de 100 e 300 mg/l, respectivamente.

A variação da altura da coluna de líquido com o tempo é função da quantidade de líquido que é removida pelas bolhas na saída da coluna de líquido e pelo retorno do líquido que é drenado da coluna de espuma, como pode ser observado na equação do balanço global de massa na coluna de líquido, apresentado na equação (27). No início dos experimentos, a taxa de remoção de solução da coluna de líquido é maior do que a taxa de líquido que é drenado da coluna de espuma. Deste modo, a altura da coluna de líquido diminui com o tempo. É possível observar nas Figura 22 e 23 que a taxa de diminuição da altura da coluna de líquido é maior para maiores velocidades superficiais do gás. Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo aumento na taxa de formação de área da interface gás-líquido com o aumento da velocidade superficial do gás. O número de bolhas geradas por unidade de tempo é dado por

$$\eta = \frac{Q}{V_b} \quad (84)$$

e é praticamente constante com a velocidade superficial do gás devido ao aumento no diâmetro médio das bolhas com o aumento da velocidade superficial do gás. Outro fator que causa uma maior taxa de diminuição da altura da coluna de líquido com o aumento da velocidade superficial do gás é o menor tempo de residência das bolhas na coluna de espuma o que leva a uma diminuição na quantidade de líquido drenado da espuma.

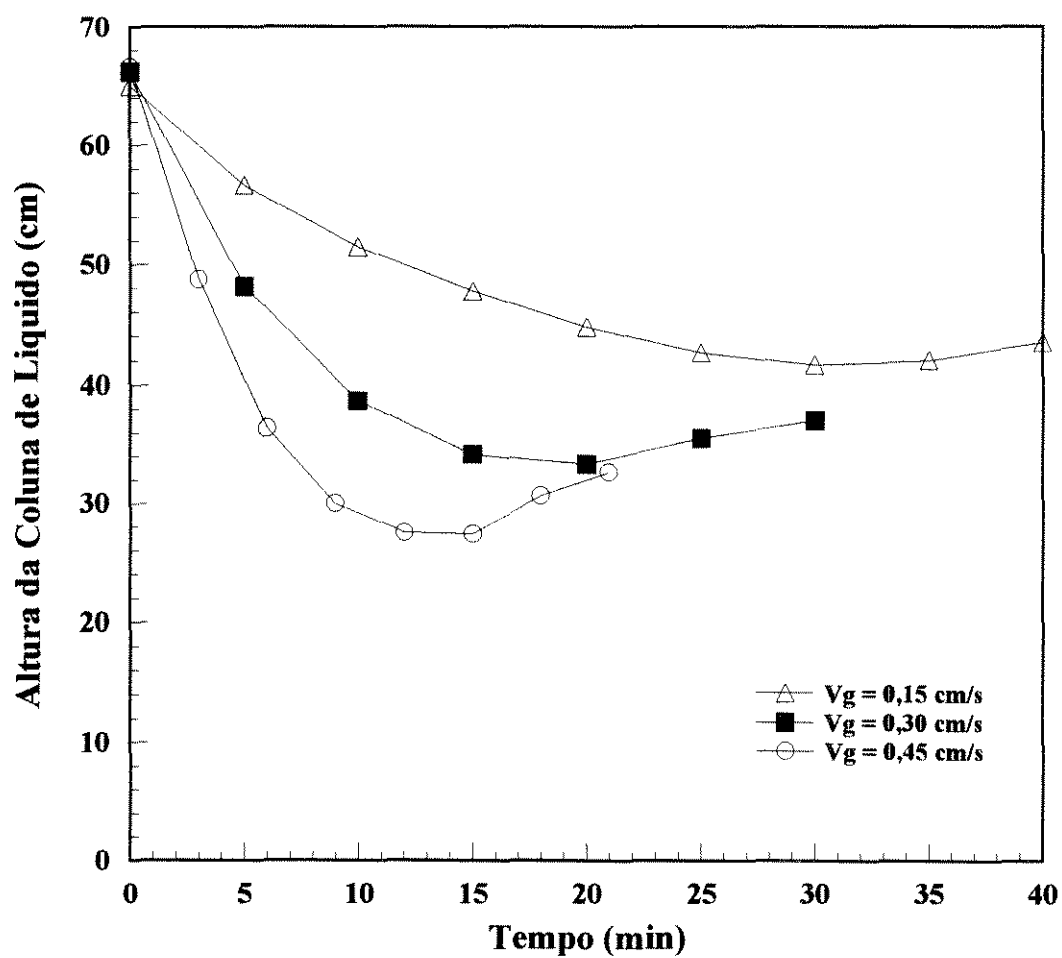


Figura 22 - Variação da altura da coluna de líquido com o tempo tendo como parâmetro a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 100 mg/l.

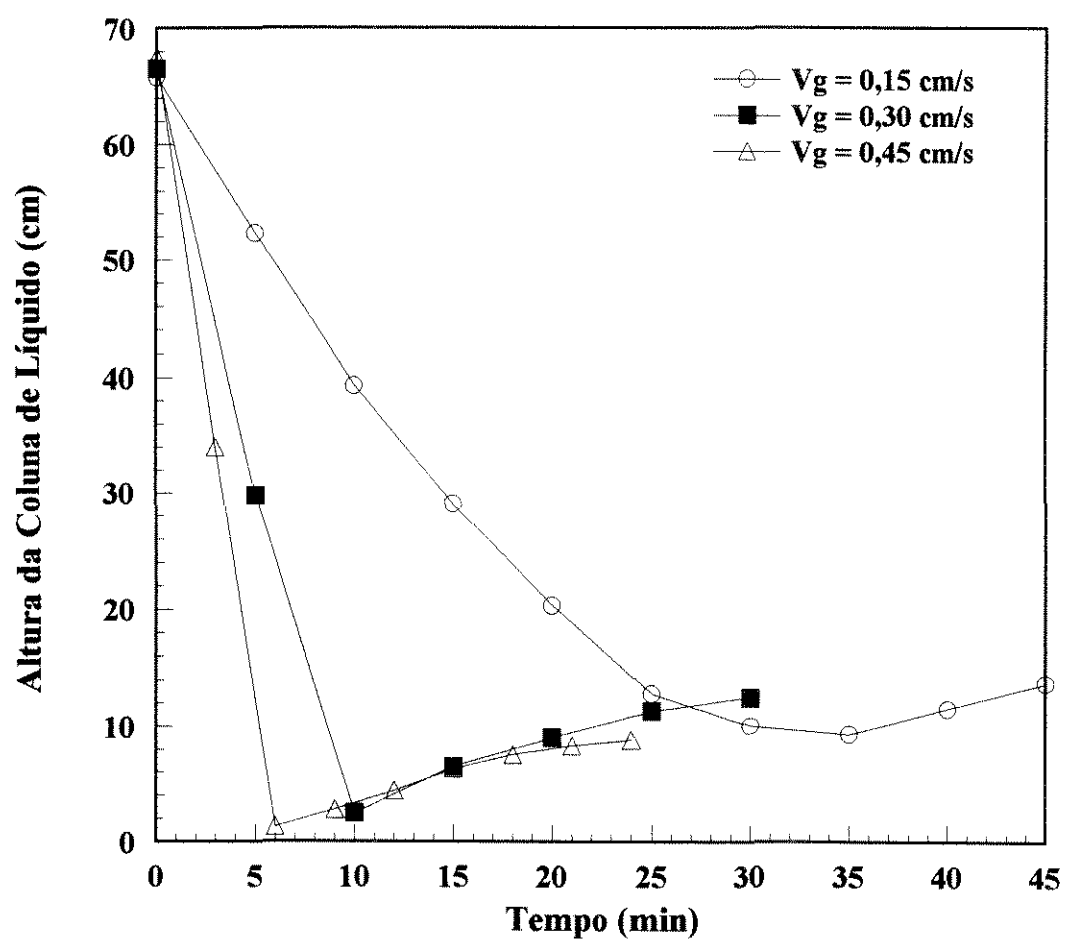


Figura 23 - Variação da altura da coluna de líquido com o tempo tendo como parâmetro a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 300 mg/l.

Decorrido algum tempo, a concentração de proteína na coluna de líquido é baixa e o diâmetro das bolhas aumenta. O aumento do diâmetro das bolhas provoca um aumento nas taxas de drenagem da coluna de espuma (Rand e Kraynik, 1983; Manev et al., 1984; Sarma e Khilar, 1988 e Khachaturyan e Zakharchenko, 1989). As taxas de drenagem na coluna de espuma aumentam e seus valores podem ser maiores do que os das taxas de remoção de solução da coluna de líquido. Quando isto acontece, a altura da coluna de líquido tende a aumentar com o tempo. Este efeito pode ser observado nas Figura 22 e 23, no final dos experimentos.

O valor da fração de gás na coluna de líquido no início do experimento pode ser calculada a partir do valor inicial da altura da coluna de líquido e do volume inicial de líquido sem a presença do gás. Os valores obtidos para a fração de gás na coluna de líquido podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Fração de gás na coluna de líquido para o início do fracionamento com espuma de soluções de albumina do soro bovino.

Concentração Inicial de Proteína (mg/l)	Velocidade Superficial do Gás (cm/s)	Fração de Gás na Coluna de Líquido
100	0,15	0,020
	0,30	0,030
	0,45	0,036
300	0,15	0,024
	0,30	0,035
	0,45	0,049

O aumento da fração do gás na coluna de líquido com o aumento na concentração de proteína deve-se a diminuição do diâmetro das bolhas de gás observados visualmente no início dos experimentos (Zakharchenko, 1990) e ao aumento da viscosidade da solução, o que leva a menores taxas de drenagem da coluna de espuma (Desai e Kumar, 1983 e Pradhan e Khilar, 1994).

1.3. Vazão de Líquido Proveniente do Colapso da Espuma

O comportamento das taxas das soluções protéicas que são produzidas no topo da coluna de fracionamento são mostrados nas Figuras 24 e 25, para concentrações iniciais de proteína de 100 e 300 mg/l, respectivamente.

Quando o experimento se inicia, não há bolhas na coluna de espuma e, portanto, não há produção de solução protéica no topo da coluna de fracionamento. Durante o tempo em que as bolhas começam a preencher a coluna de espuma, as taxas de rompimento das bolhas são altas devido a dois fatores. O primeiro é a presença da interface ar-bolhas que favorece a evaporação de parte do líquido que compõe os filmes podendo levar ao rompimento das bolhas. O segundo é a presença de superfícies da coluna que não estão molhadas com solução protéica o que pode levar ao rompimento das bolhas que estão em contato com a parede da coluna. A quebra das bolhas aumenta as taxas de drenagem da coluna de espuma, levando a um baixo valor da taxa de produção de líquido no topo da coluna observados no primeiro ponto experimental das Figuras 24 e 25.

Após este período, a coluna de espuma apresenta sua maior estabilidade e há um máximo na vazão de líquido produzido no topo da coluna. Subseqüentemente, o diâmetro das bolhas aumenta levando a uma maior taxa de drenagem da coluna de espuma e, portanto, a uma diminuição da taxa de produção de líquido proveniente da espuma.

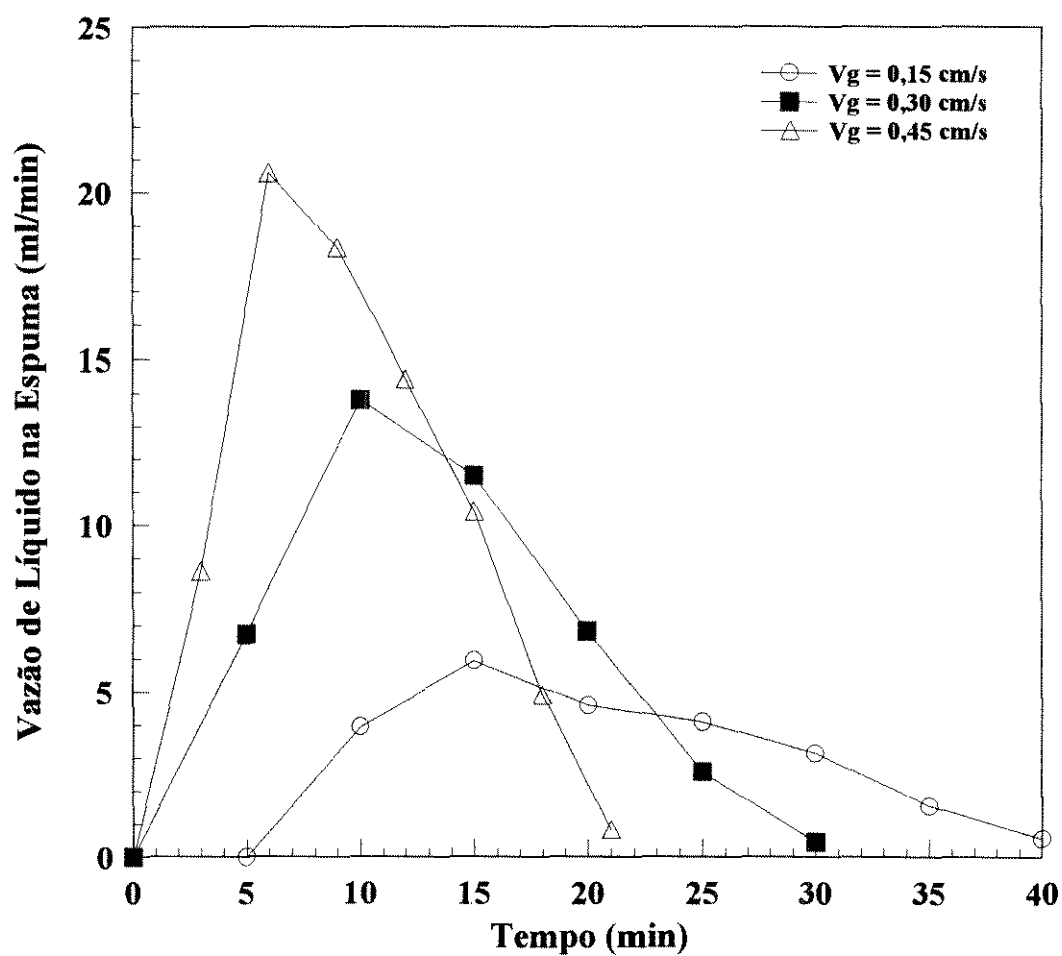


Figura 24 - Comportamento da vazão de líquido proveniente do rompimento da espuma com o tempo. Concentração inicial de proteína de 100 mg/l.

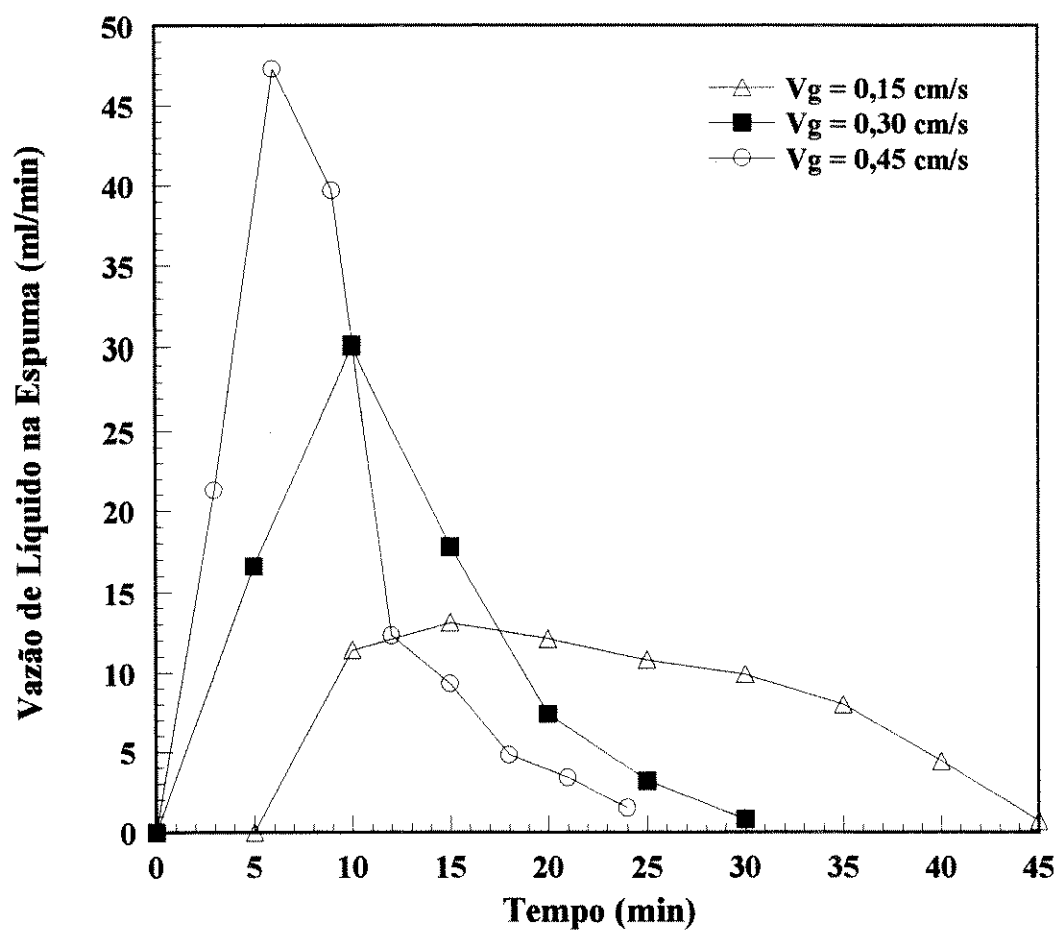


Figura 25 - Comportamento da vazão de líquido proveniente do rompimento da espuma com o tempo. Concentração inicial de proteína de 300 mg/l.

Durante a fase inicial do fracionamento semi-batelada de soluções de albumina do soro bovino com concentração inicial de 300 mg/l há a formação de um grande número de bolhas com pequenos diâmetros. Estas bolhas formam leitos de espuma que não apresentam boas taxas de drenagem devido aos pequenos diâmetros das bolhas. Este fator resulta na maior taxa de remoção de líquido apresentada pelo fracionamento com espuma da solução inicialmente mais concentrada em proteína.

A produção de líquido no topo da coluna aumenta com o aumento da velocidade superficial do gás uma vez que a quantidade de líquido que é arrastado da coluna de líquido é maior nestas condições. O volume total de solução protéica que é removida do sistema é igual a área abaixo da curva de taxa de líquido produzida na espuma *versus* tempo. Os volumes de líquido removido da coluna durante o fracionamento com espuma de soluções de albumina do soro bovino com concentração inicial de proteína de 100 e 300 mg/l e velocidades superficial do gás de 0,15 , 0,30 e 0,45 cm/s podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Volume de líquido removido da coluna durante o fracionamento de soluções de BSA com concentrações iniciais de 100 e 300 mg/l.

Concentração Inicial de Proteína (mg/l)	Velocidade Superficial do Gás (cm/s)	Volume Total de Líquido Removido (ml)
100	0,15	141
	0,30	197
	0,45	204
300	0,15	352
	0,30	380
	0,45	419

1.4. Concentração de Proteína na Coluna de Líquido

As Figura 26 e 27 mostram as variações da concentração de proteína na coluna de líquido com o tempo e velocidade superficial do gás de soluções de albumina do soro bovino com concentrações iniciais de 100 e 300 mg/l, respectivamente.

A variação da concentração de albumina do soro bovino na coluna de líquido ocorre a uma baixa taxa entre o primeiro e segundo ponto experimental. Neste período a taxa de rompimento das bolhas na coluna de espuma é alta e a concentração de proteína na região intersticial da espuma é conseqüentemente alta. Assim, uma parte do tensoativo que deixa a coluna de líquido adsorvida na interface gás-líquido irá retornar para esta coluna pelo líquido que é drenado da coluna de espuma. Este efeito é mais importante para baixos valores de velocidade superficial do gás devido ao maior tempo de residência das bolhas na coluna de espuma e, portanto, maior rompimento das bolhas. Subseqüentemente, a taxa de quebra das bolhas na coluna de espuma diminui e pode-se observar uma queda monotônica na concentração de proteína na coluna de líquido como tempo.

A taxa de diminuição da concentração de proteína na coluna de líquido é maior para maiores valores de velocidade superficial do gás. Isto ocorre devido ao aumento na taxa de formação de área da interface gás-líquido para maiores valores de velocidade superficial do gás. A área da superfície das bolhas é muito importante para a operação da coluna de fracionamento com espuma uma vez que o tensoativo adsorve nesta região.

A concentração final de proteína na coluna de líquido foi praticamente independente da velocidade superficial do gás, para o fracionamento de soluções de BSA com concentração inicial de 100 mg/l, atingindo um valor entre 7 e 9 mg/l. Para o fracionamento de soluções de BSA com concentração

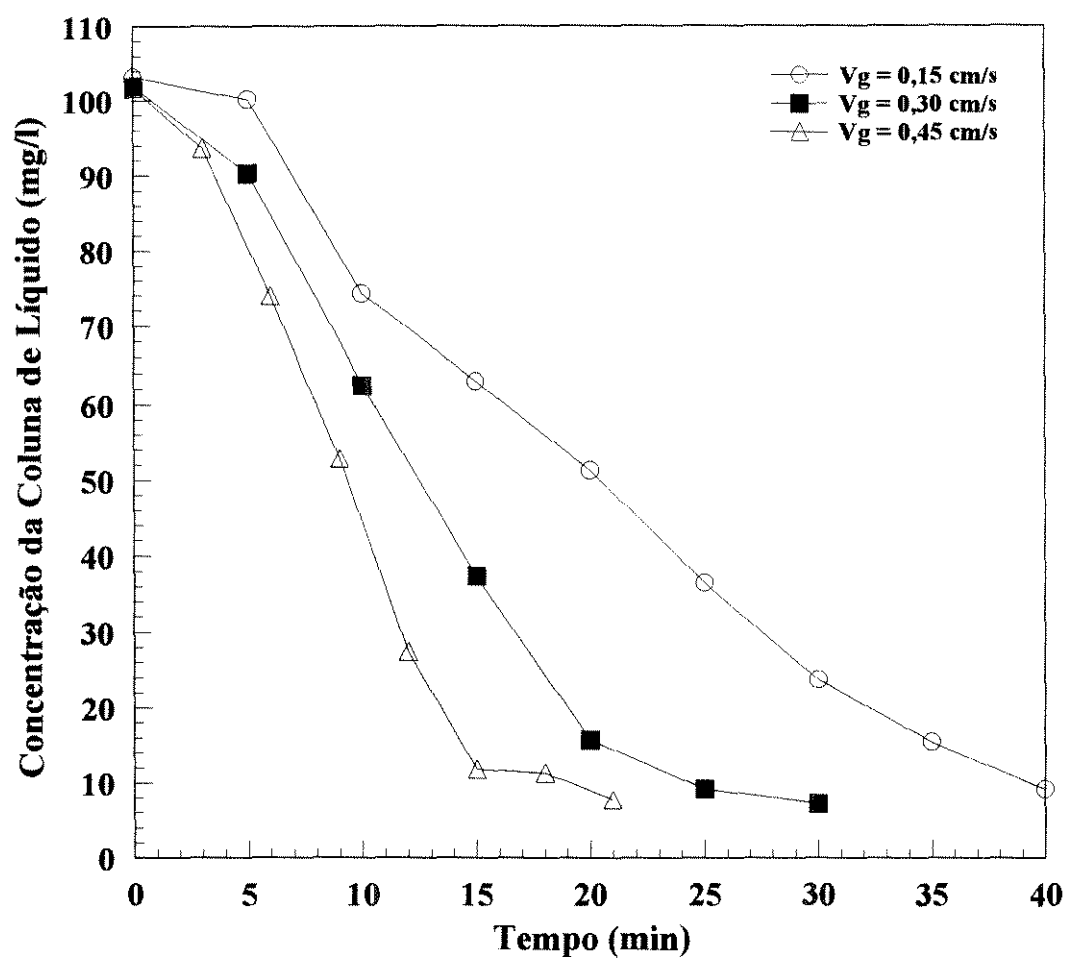


Figura 26 - Variação da concentração de albumina do soro bovino na coluna de líquido com o tempo e velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 100 mg/l.

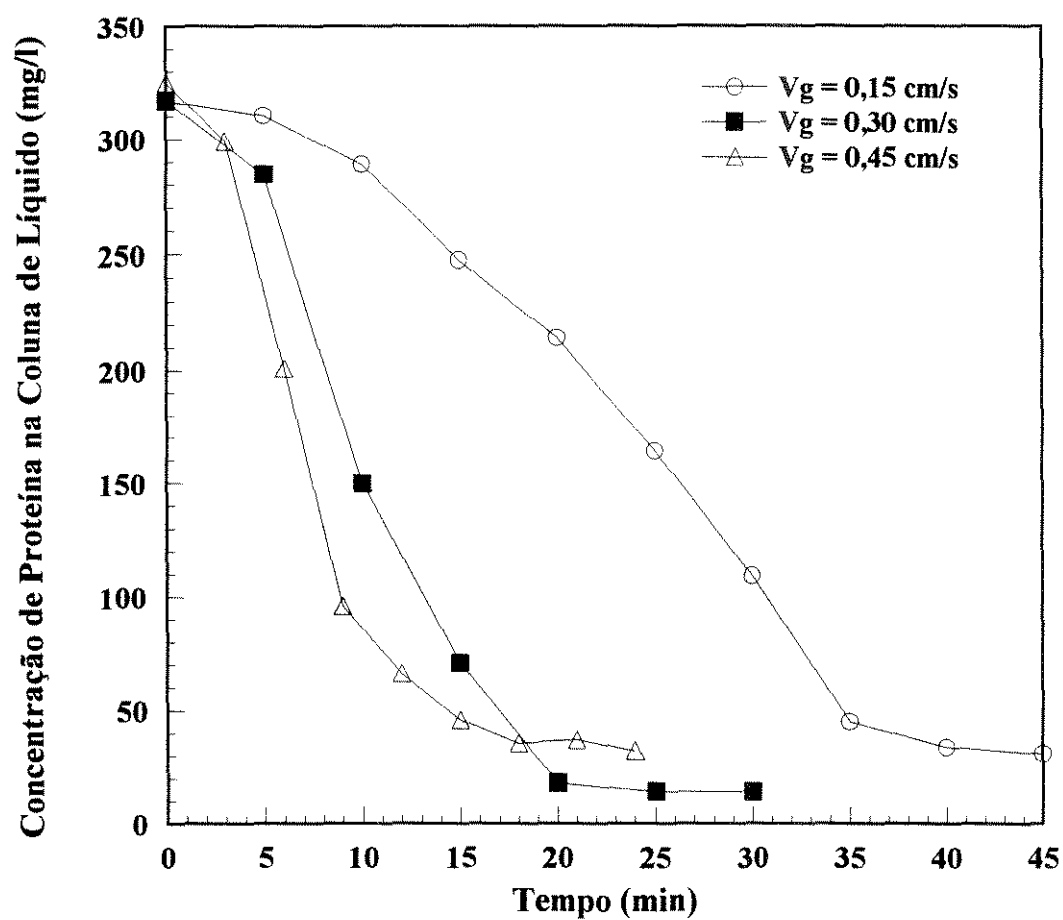


Figura 27 - Variação da concentração de albumina do soro bovino na coluna de líquido com o tempo e velocidade superficial do gás. Concentração inicial de proteína de 300 mg/l.

inicial de 300 mg/l, o valor da concentração final de proteína na coluna de líquido ficou entre 15 e 30 mg/l. Desta forma, a concentração final de proteína na coluna de líquido foi cerca de dez vezes menor do que a concentração inicial.

Embora a taxa de decréscimo na concentração de proteína na coluna de líquido ser maior para altos valores de velocidade superficial do gás, o volume de solução que permanece na coluna de líquido é menor. Desta forma, se o fracionamento com espuma for utilizado para diminuir a concentração de proteína presente em águas residuais é mais indicado utilizar baixas velocidades superficiais do gás devido à menor vazão de espuma.

A Tabela 3 mostra os valores médios do volume de solução que permanece na coluna de líquido após o final dos experimentos. A diferença entre a soma dos valores das Tabela 2 e 3 e o volume inicial adicionado no sistema (600 ml) se deve em parte ao volume de líquido que permanece na coluna de espuma no final dos experimentos.

Tabela 3 - Valores de volume de solução protéica que permanece na coluna de líquido após ao término do fracionamento.

Concentração Inicial de Proteína (mg/l)	Velocidade Superficial do Gás (cm/s)	Volume Final na Coluna de Líquido (ml)
100	0,15	420
	0,30	355
	0,45	320
300	0,15	170
	0,30	155
	0,45	135

1.5. Concentração de Proteína na Espuma

As Figura 28 e 29 mostram as variações experimentais da concentração de proteína na espuma com o tempo, tendo como parâmetro a velocidade superficial do gás para o fracionamento com espuma de soluções de BSA com concentração inicial de 100 e 300 mg/l, respectivamente. Há três regiões distintas nestas figuras. No primeiro ponto experimental, a concentração de proteína na espuma é alta devido às altas taxas de ruptura das bolhas na coluna de espuma. Quando uma bolha se rompe, a proteína que está adsorvida na interface gás-líquido é liberada no líquido intersticial da espuma. Isto causa um aumento na concentração de proteína no líquido intersticial que possibilita uma nova adsorção de proteína na superfície das bolhas. A concentração de proteína na espuma é função da quantidade de proteína que está adsorvida na interface gás-líquido, do volume do líquido intersticial e da concentração de proteína neste líquido (Brown, 1988) e, desta forma, a coalescência das bolhas na coluna de espuma leva a uma maior concentração de proteína na espuma.

A segunda região é marcada por um valor quase constante da concentração de proteína na espuma com o tempo, sendo este valor menor do que o apresentado no primeiro ponto experimental. Nesta região a espuma é relativamente estável. A terceira região ocorre no final do experimento e é caracterizado pelo aumento da concentração de proteína na espuma com o tempo devido o aumento na taxa de drenagem da espuma. Este aumento nas taxas de drenagem leva a formação de espuma mais “seca” o que aumenta a importância relativa da camada de proteína adsorvida na interface gás-líquido.

A concentração de proteína na espuma é maior para menores valores de velocidade superficial do gás devido ao maior tempo de residência das bolhas na coluna de espuma e pela menor quantidade de solução que é arrastada da

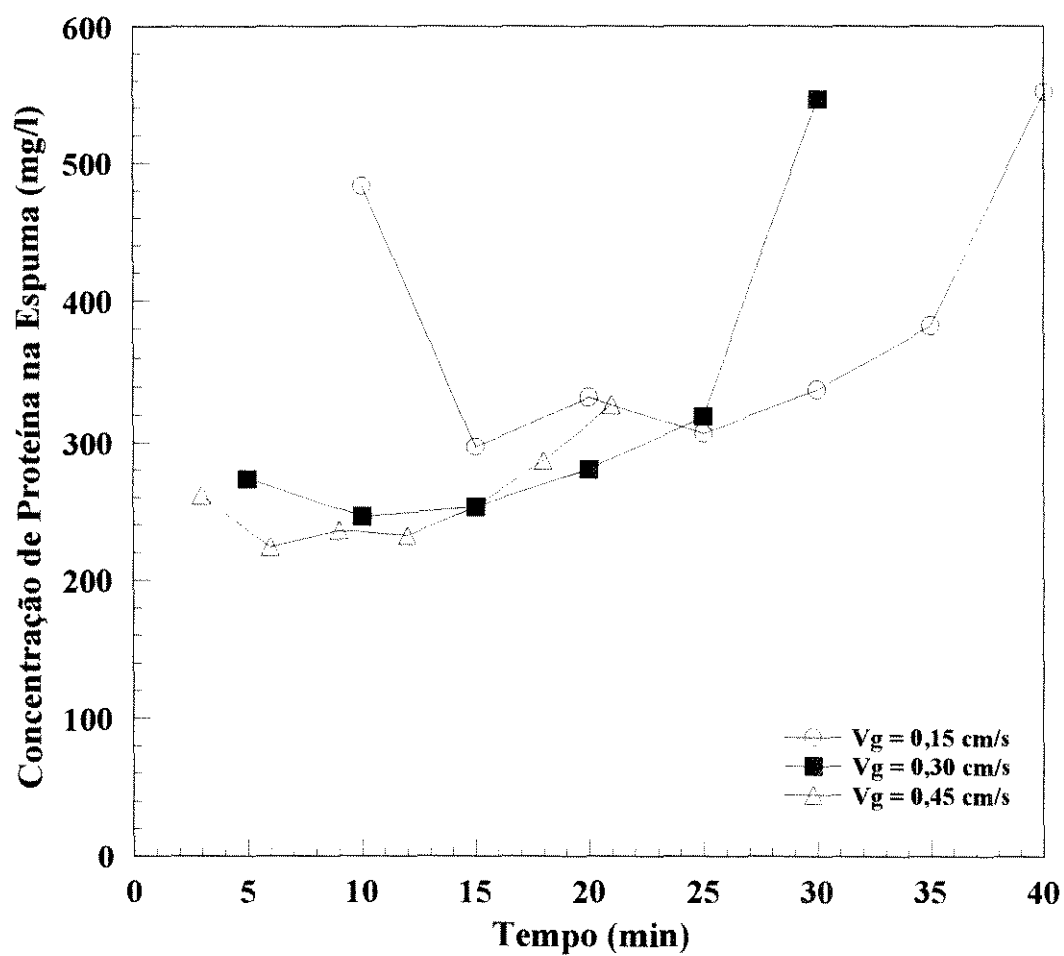


Figura 28 - Variação da concentração de proteína na espuma com o tempo e com a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de BSA de 100 mg/l.

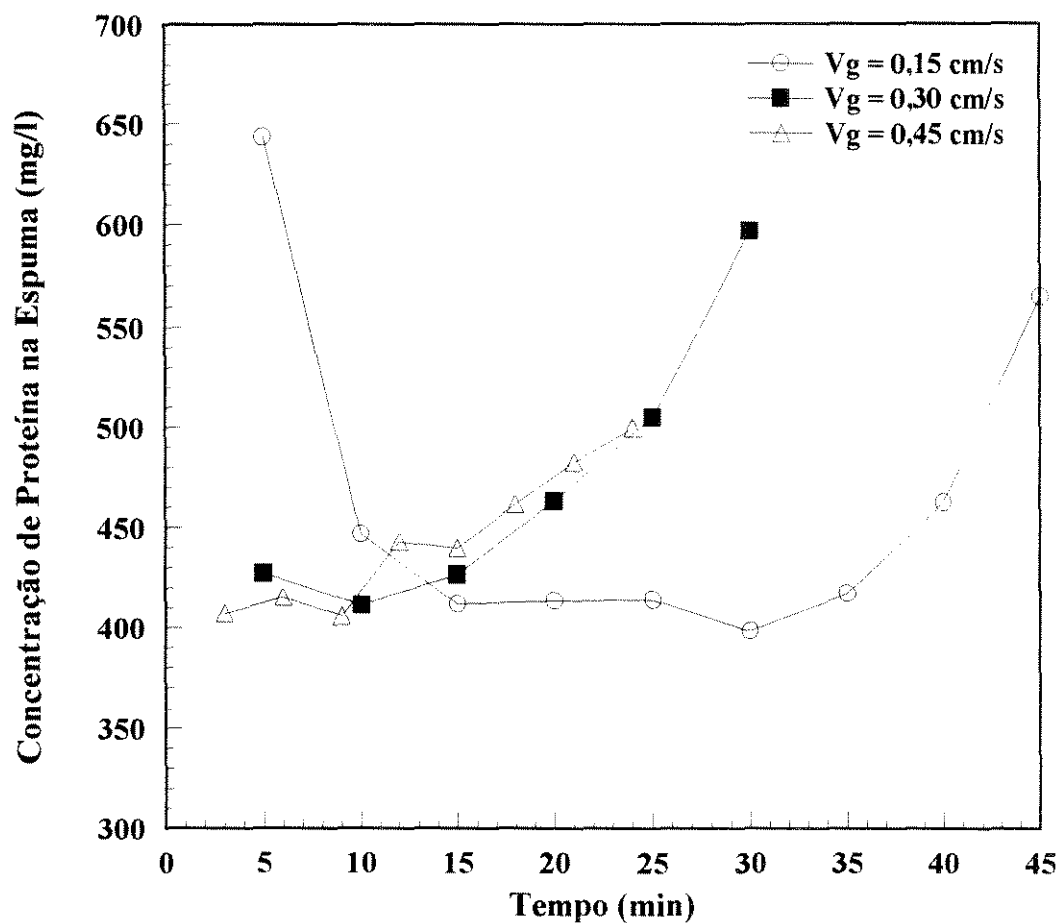


Figura 29 - Variação da concentração de proteína na espuma com o tempo e com a velocidade superficial do gás. Concentração inicial de BSA de 300 mg/l.

coluna de líquido pelas bolhas de gás. A distinção das três regiões citadas é mais marcante para menores valores de velocidade superficial do gás.

O aumento na concentração de proteína na espuma em relação a concentração inicial de albumina do soro bovino ficou entre 2 e 5 vezes para o fracionamento com espuma de soluções de BSA com concentração inicial de 100 mg/l e entre 1,3 e 2 vezes para o fracionamento de soluções com concentração inicial de 300 mg/l.

Com os valores de concentração de proteína e vazão de líquido na espuma pode-se calcular a recuperação e enriquecimento da proteína durante o fracionamento com espuma. A percentagem de recuperação de proteína para o processo semi-batelada pode ser representada por

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\sum_{i=1}^{NF} V_{li} C_{fi}}{V_o C_o} * 100$$

onde NF é o número de frações, V_o e V_{li} são os volumes inicial e de cada fração e C_o e C_{fi} são as concentrações de proteína na solução inicial e em cada fração.

O enriquecimento médio do fracionamento com espuma semi-batelada pode ser representado por

$$\text{Enriquecimento} = \frac{\bar{C}_f}{C_o} = \frac{\sum_{i=1}^{NF} V_{li} C_{fi}}{C_o \sum_{i=1}^{NF} V_{li}}$$

onde $\bar{C}_f$ é o valor médio da concentração de proteína em todas as frações.

Os valores de enriquecimento e de recuperação de proteína obtidos no fracionamento com espuma de soluções de BSA com concentração inicial de 100 e 300 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,15 , 0,30 e 0,45 cm/s são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de recuperação e de enriquecimento obtidos para o fracionamento semi-batelada de soluções de BSA.

Co (mg/l)	Vg (cm/s)	% Recuperação	Enriquecimento
100	0,15	73,4	3,12
	0,30	79,4	2,42
	0,45	81,7	2,40
300	0,15	78,0	1,33
	0,30	85,7	1,35
	0,45	90,1	1,29

A recuperação de proteína aumenta com o aumento da velocidade superficial do gás devido a maior remoção de solução da coluna de fracionamento. O enriquecimento tende a diminuir com o aumento da velocidade superficial de gás devido ao maior arraste de líquido e ao menor tempo de residência das bolhas na coluna de espuma, o que leva a uma menor drenagem das bolhas. Pode-se observar na Tabela 4 que os valores de enriquecimento obtidos para o fracionamento com espuma de soluções de albumina do soro bovino a 100 mg/l são maiores que os obtidos para o fracionamento de soluções a 300 mg/l. Este maior valor de enriquecimento se deve ao fato da maior drenagem da espuma apresentada pelo sistema com menor concentração inicial de proteína.

1.6. Utilização de Constritores de Área na Coluna de Espuma

A concentração de proteína na espuma é uma função da quantidade de surfatante que está adsorvido na interface gás-líquido e da quantidade de líquido presente na espuma. A drenagem da espuma pode ser aumentada através de perturbações mecânicas nas bolhas de gás que formam a espuma (Narsimhan e Ruckenstein, 1986a).

Uma maneira de se introduzir uma perturbação mecânica no leito de espuma é forçar a passagem das bolhas por uma constrição de área. A constrição na área fornece um maior cisalhamento nas bolhas e uma região de expansão de área onde pode ocorrer um aumento da taxa de drenagem.

Foram realizados experimentos do fracionamento semi-batelada de soluções de albumina do soro bovino com concentração inicial de 100 mg/l e 300 mg/l utilizando um disco de borracha com uma abertura central. As comparações entre os resultados dos experimento do fracionamento com e sem a constrição de área são apresentados nas Figura 30, 31, 32 e 33. Nestes experimentos foram observadas as variações com o tempo das concentrações de proteína na coluna de líquido e na espuma, da altura da coluna de líquido e da vazão de espuma.

Os resultados dos experimentos utilizando o disco foram muito próximos do valores sem a presença do constritor de área na coluna de espuma. Nestes experimentos observou-se a formação de uma segunda coluna de líquido sobre o disco, o que ocasionou um novo arraste de líquido pelas bolhas que ascendiam por esta segunda coluna.

A formação da segunda coluna de líquido foi ocasionada pela resistência ao fluxo descendente de líquido fornecido pelo leito de espuma no orifício. Com o passar do tempo, o leito de espuma se tornou mais instável, diminuindo a resistência à drenagem, com o conseqüente fluxo descendente da

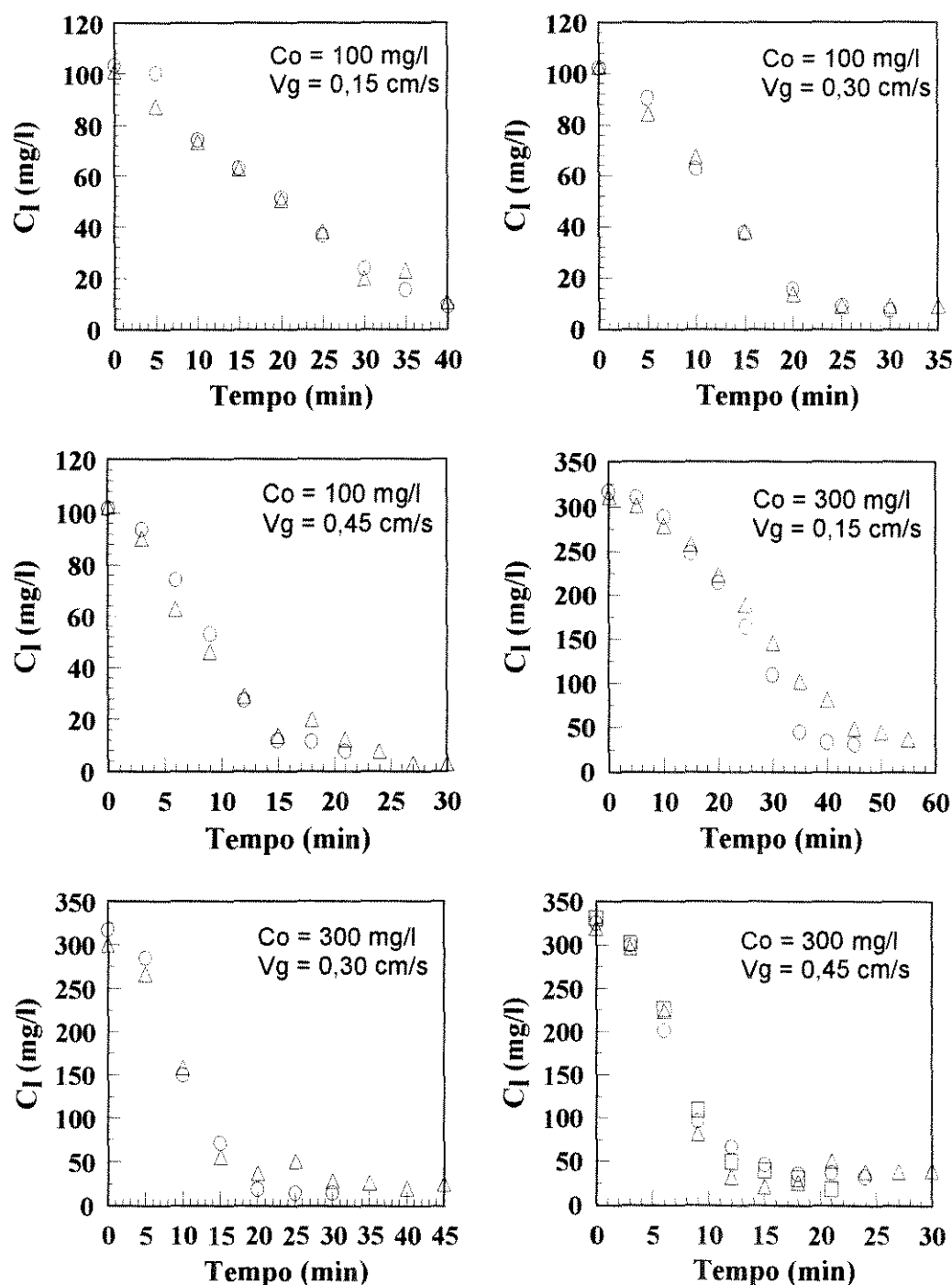


Figura 30 - Variações da concentração de BSA na coluna de líquido com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura.

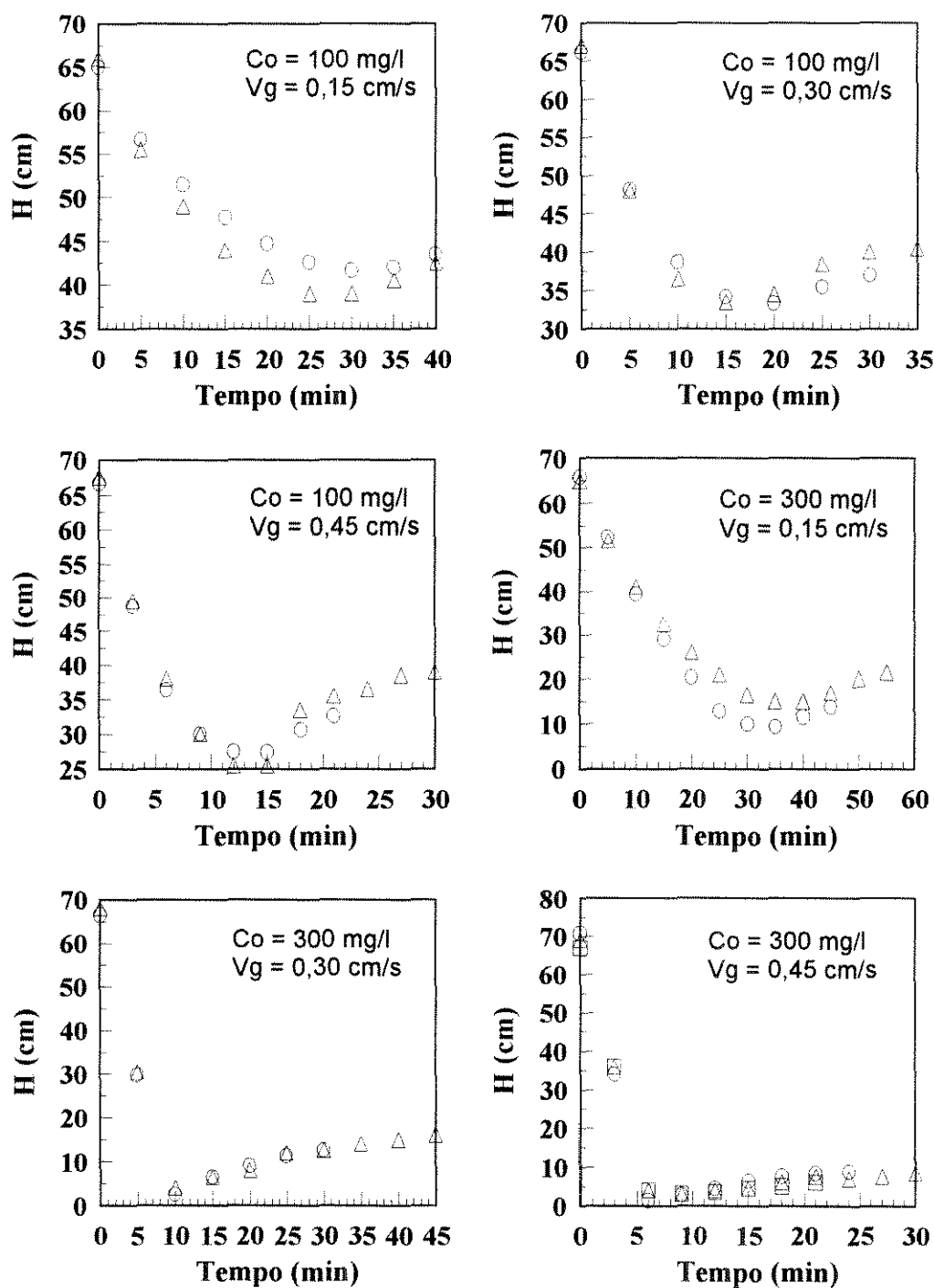


Figura 31 - Variações da altura da coluna de líquido com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura.

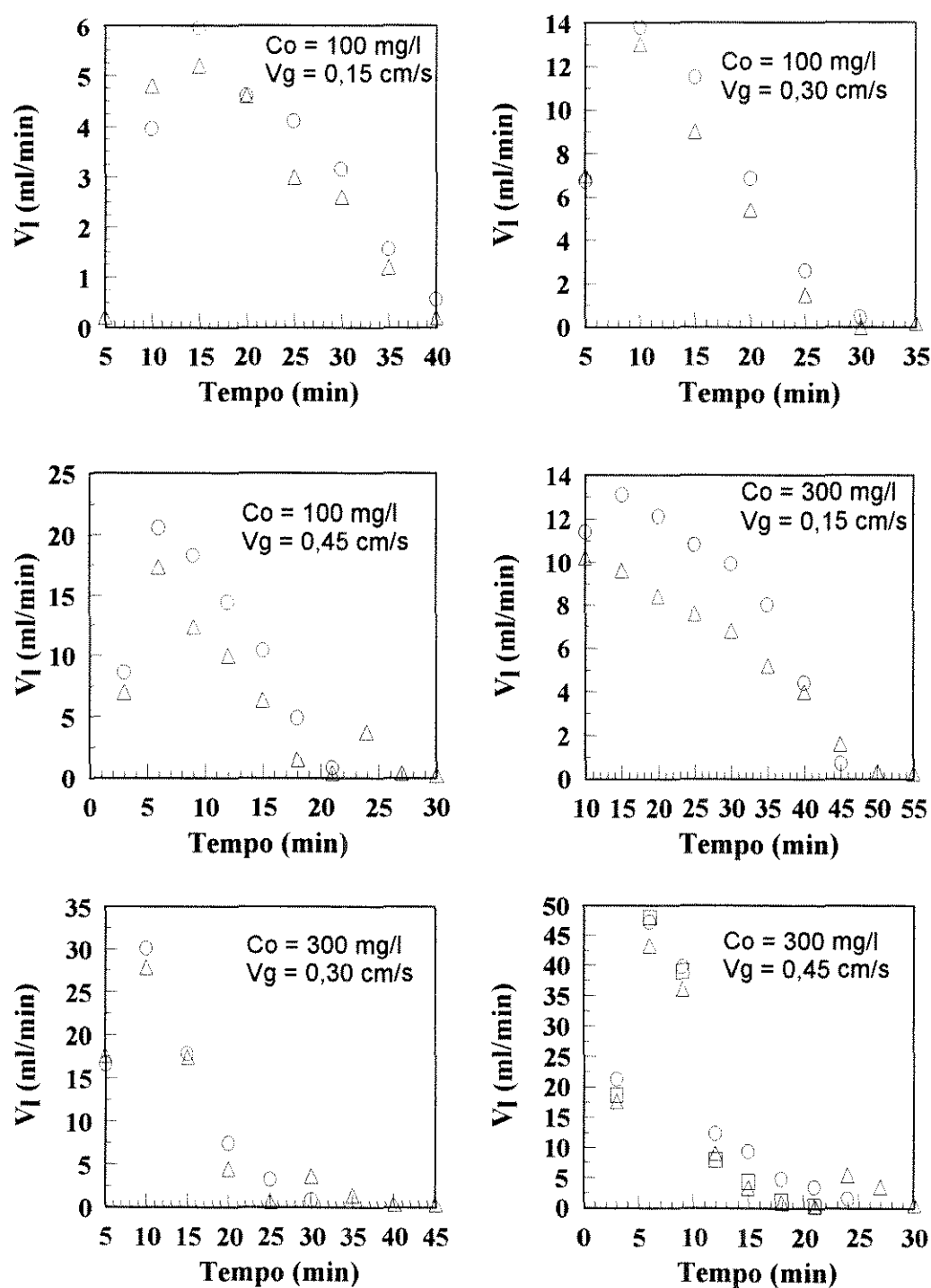


Figura 32 - Variações da vazão de líquido na espuma com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura.

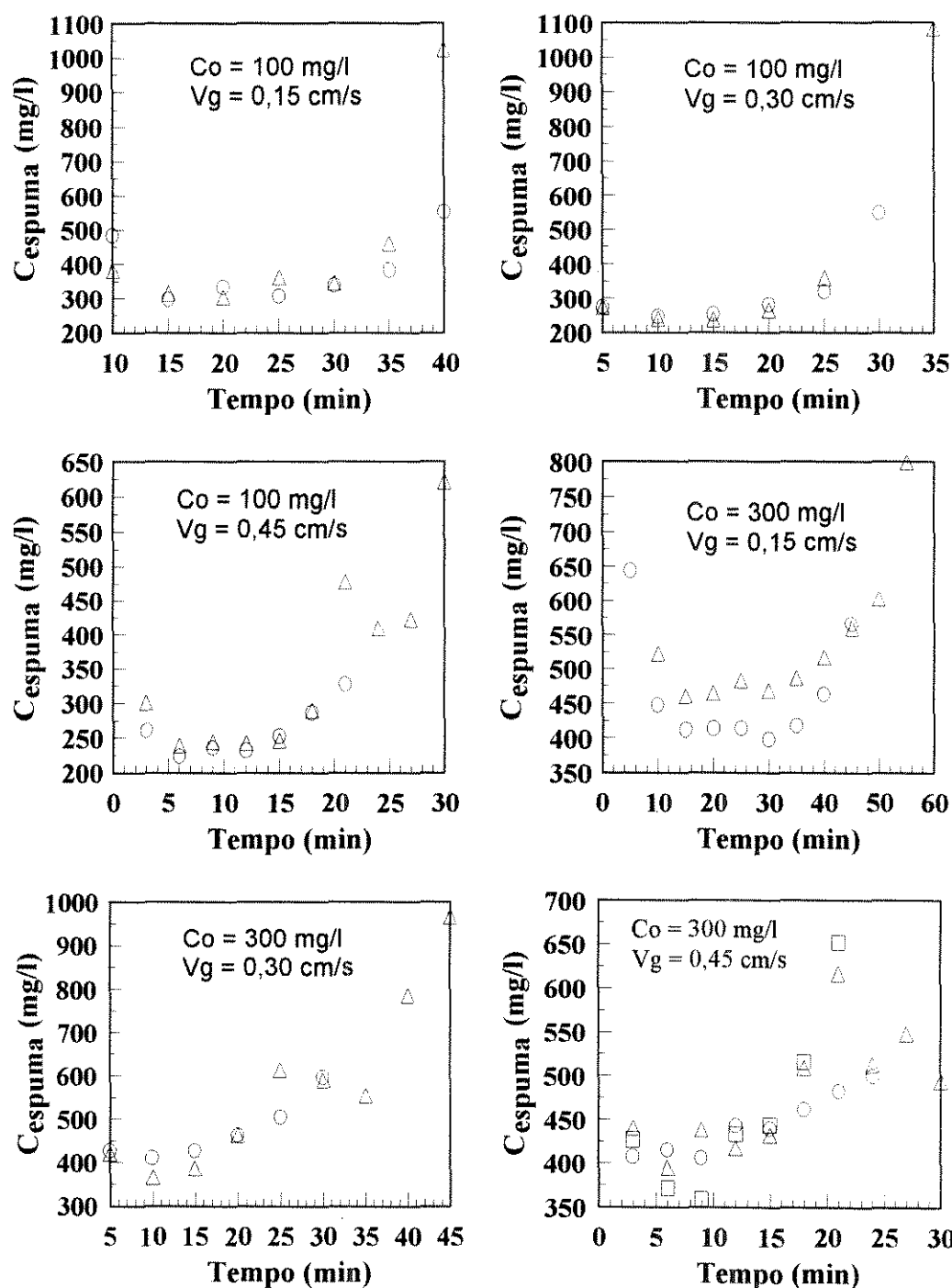


Figura 33 - Variações da concentração de BSA na espuma com o tempo. Os círculos, triângulos e quadrados representam as operações sem o disco, com o disco de 1,4 cm de abertura e com o disco de 0,5 cm de abertura.

solução presente na segunda coluna de líquido. A concentração de proteína nesta coluna de líquido é mais elevada do que na coluna de líquido principal. Esta maior concentração se deve ao rompimento de algumas bolhas durante a passagem pelo orifício. Desta forma, como a concentração de proteína nesta segunda coluna foi maior que a da coluna principal, a drenagem do líquido da segunda coluna proporcionou uma nova estabilização do leito de espuma levando a maiores tempos experimentais do fracionamento com espuma.

No caso do disco com 0,5 cm de diâmetro da abertura não ocorreu a drenagem da segunda coluna de líquido. A coluna de líquido presente no topo do disco foi sustentada pelo fluxo ascendente de gás. Este experimento apresentou um ponto experimental a menos do que a operação sem a presença do disco.

As altas concentrações de proteína na espuma apresentadas no último ponto experimental não aumentam a percentagem de recuperação de proteína devido ao baixo volume de solução associada com esta concentração.

2. Fracionamento Contínuo de Soluções de Albumina do Soro Bovino

O fracionamento contínuo com espuma apresenta a vantagem de não apresentar variações das propriedades do sistema com o tempo. No início dos experimentos a coluna passa por um período transiente onde ocorrem variações das vazões e concentrações dos produtos de topo e de fundo com o tempo. Durante este período, a concentração do tensoativo na coluna de líquido diminui do seu valor na alimentação até o seu valor do estado estacionário. O diâmetro das bolhas aumenta como decorrência da diminuição da concentração de surfatante na coluna de líquido. O aumento do diâmetro das bolhas provoca uma elevação da taxa de drenagem da coluna de espuma e,

como consequência, ocorre o aumento da vazão do produto de fundo e a diminuição da vazão de espuma.

A Figura 34 mostra a variação com o tempo das diversas variáveis monitoradas durante o fracionamento com espuma de uma solução de albumina do soro bovino com concentração de alimentação de 100 mg/l. Este comportamento foi observado para todos os experimentos que iniciaram com a concentração de proteína na coluna de líquido igual a concentração de proteína na alimentação.

O tempo necessário para se atingir o regime permanente variou com a vazão de alimentação e com a velocidade superficial do gás, sendo que estes tempos ficaram compreendidos entre 60 e 90 minutos. Em geral, as primeiras variáveis a atingirem o regime permanente foram as vazões dos produtos de fundo e da espuma, sendo que a concentração de proteína na espuma foi a variável que apresentou maiores tempos para se atingir o estado estacionário. O valor do estado estacionário de uma variável foi considerado como a média dos cinco últimos pontos experimentais.

Os desvios dos balanços de massa global e para a proteína foram definidos como

$$\% \text{Desvio}_G = \frac{|(T + O) - I|}{I} \times 100$$

$$\% \text{Desvio}_P = \frac{|(TC_T + OC_O) - IC_I|}{IC_I} \times 100$$

onde $\% \text{Desvio}_G$ e $\% \text{Desvio}_P$ são as percentagens de desvio dos balanços de massa global e para a proteína.

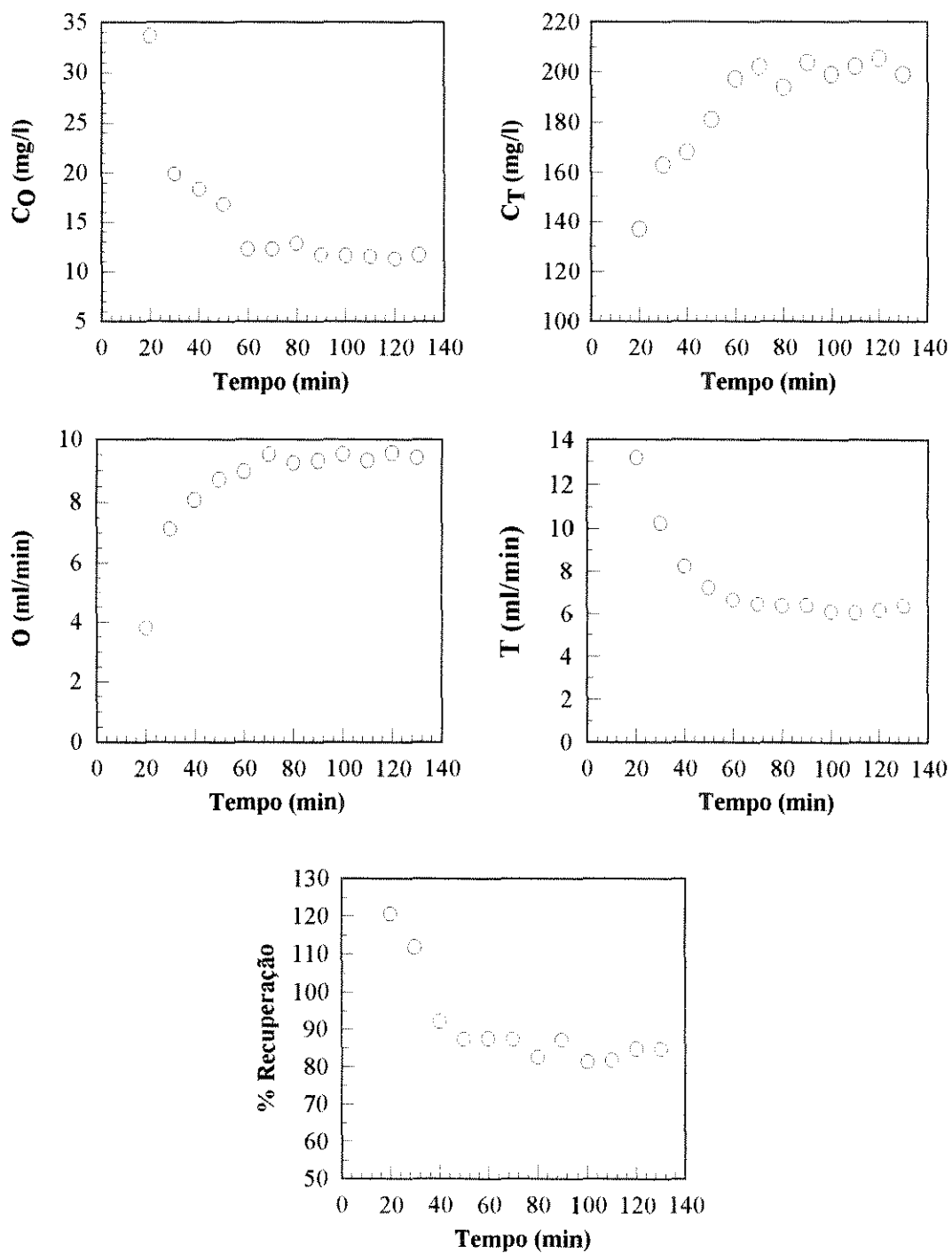


Figura 34 - Influência do tempo sobre o processo de fracionamento com espuma. Condições de operação : $CI = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,30 \text{ cm/s}$, $I = 15,8 \text{ ml/min}$ e $H = 45 \text{ cm}$.

Os desvios médios dos balanços de massa global e para a proteína foram de 2,3 e 5,2 % e os desvios máximos de 5,5 e 12,7 %, respectivamente. Alguns experimentos foram realizados em duplicata para se observar a repetibilidade do sistema. Os resultados destes experimentos são apresentados no Apêndice A2.

Os experimentos em contínuo foram realizados para se determinar a influência dos parâmetros operacionais sobre a eficiência do fracionamento com espuma. Alguns modos de operação da coluna de fracionamento foram testados com o objetivo de aumentar o enriquecimento e recuperação da proteína.

2.1. Efeito da Concentração de Alimentação sobre o Fracionamento com Espuma

A Figura 35 ilustra a influência da concentração de proteína sobre as condições do estado estacionário do fracionamento com espuma. Nestes experimentos utilizou-se a vazão de alimentação de 9,3 ml/min, velocidade superficial do gás de 0,20 cm/s e altura da coluna de líquido de 45 cm. A alimentação foi introduzida na coluna pelo primeiro poço de amostragem e o produto de fundo foi retirado da coluna pelo segundo poço.

A diminuição da concentração de proteína na alimentação, mantendo-se constante a vazão de alimentação e a velocidade superficial do gás, provoca uma diminuição da concentração de proteína na coluna de líquido. Este efeito leva a um aumento no diâmetro médio das bolhas devido a menor taxa de transferência de massa do surfatante presente no seio do líquido para a interface gás-líquido durante o processo de formação das bolhas de gás. O leito de espuma gerado por estas maiores bolhas apresentam maiores taxas de drenagem e por conseqüência têm-se maiores concentrações de proteína na

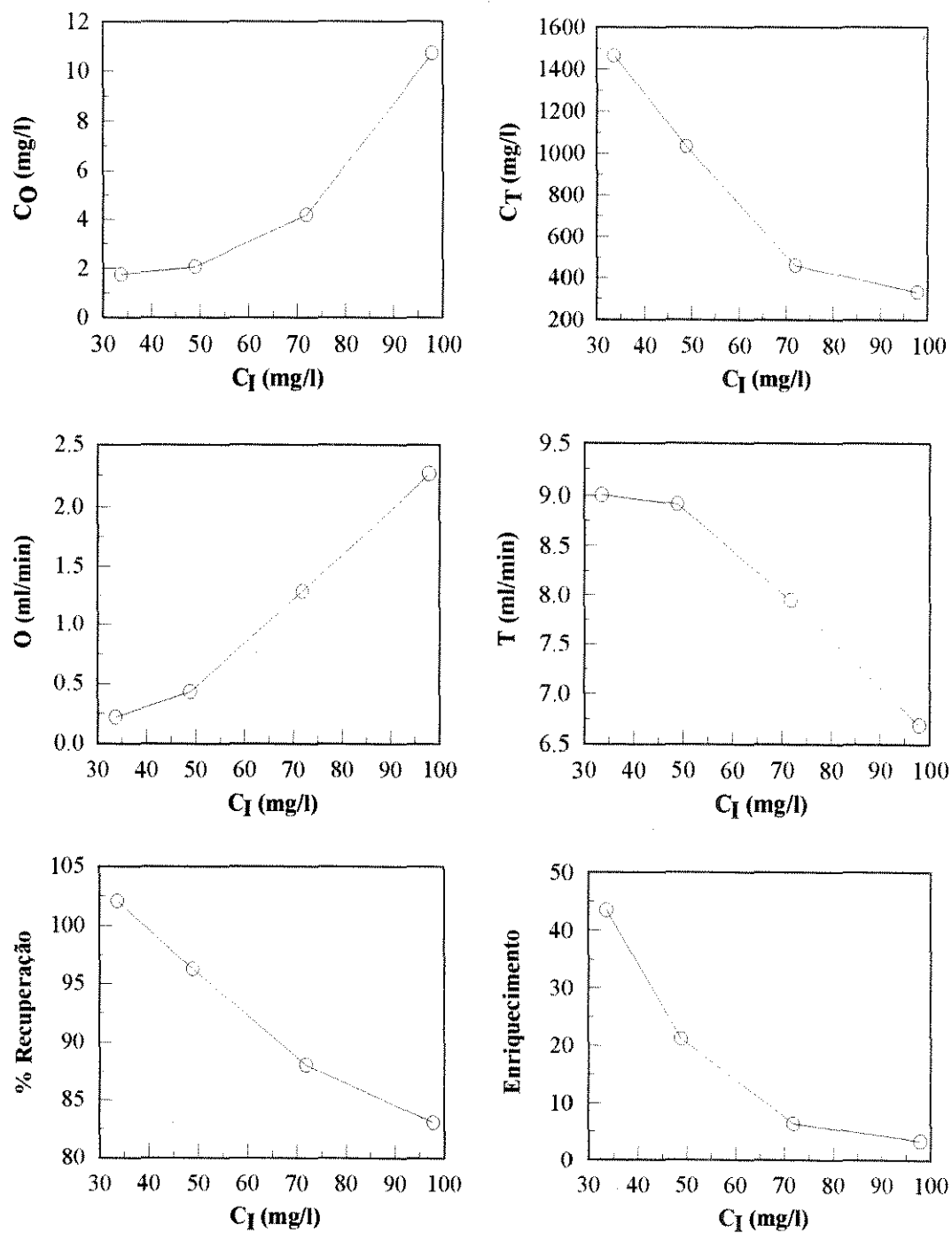


Figura 35 - Influência da concentração de proteína na alimentação sobre o processo de fracionamento com espuma.

espuma. Outro fator que causa o aumento na concentração de proteína na espuma é a maior taxa de coalescência das bolhas de gás devido às maiores taxas de drenagem da espuma. Quando a espuma é drenada ocorre o afinamento dos filmes entre as bolhas, os quais podem atingir espessuras abaixo do valor crítico no qual elas ficam mais sujeitas a ruptura. A coalescência das bolhas fornece o fluxo contracorrente entre as bolhas de gás ascendentes na coluna de espuma e a proteína liberada no líquido intersticial pelo rompimento das bolhas, o que leva a maiores valores de concentração superficial e intersticial de proteína.

O aumento da taxa de coalescência das bolhas com a diminuição da concentração de alimentação impossibilitou a formação de um leito de espuma que pudesse atingir o topo da coluna de fracionamento para o experimento com concentração de alimentação de 25 mg/l.

O efeito da diminuição da concentração de alimentação sobre a recuperação de proteína, mantendo-se constante a vazão de alimentação e a velocidade superficial do gás, pode ser entendido como a menor competição das moléculas de proteína pela interface gás-líquido devido a diminuição da concentração de proteína na coluna de líquido. A diminuição do número de moléculas presentes na coluna de líquido é mais pronunciado que a diminuição da área superficial das bolhas devido ao aumento do diâmetro médio das bolhas.

A concentração de proteína encontrada em águas residuais do processamento de batata é da ordem de 100 a 1000 mg/l (Brown et al. 1988). Desta forma, os estudos subseqüentes foram realizados com concentração de proteína de 100 mg/l na tentativa de se aumentar a eficiência do processo para esta concentração de alimentação.

2.2. Efeitos da Velocidade Superficial do Gás e da Vazão de Alimentação

Os experimentos para se determinar a influência da velocidade superficial do gás e da vazão de alimentação da solução protéica na coluna de fracionamento foram realizados para concentração de albumina do soro bovino na alimentação de 100 mg/l, altura da coluna de líquido de 45 cm, altura da coluna de espuma de 81 cm, alimentação no primeiro poço de amostragem e remoção do produto de fundo no segundo poço.

Os resultados dos valores do estado estacionário da concentração de proteína no produto de fundo, da concentração de proteína na espuma, da vazão do produto de fundo, da vazão de líquido na espuma e da percentagem de recuperação de proteína como funções da velocidade superficial do gás e da vazão de alimentação são apresentados nas Figura 36, 37, 38, 39 e 40, respectivamente.

O tempo de residência das bolhas de gás na coluna de líquido pode diminuir com o aumento da velocidade superficial do gás. Porém, o aumento deste parâmetro leva a uma elevação no valor do coeficiente de transferência de massa da proteína do seio do líquido para a interface.

A quantidade total de proteína removida da coluna de líquido na superfície das bolhas é dada pelo produto entre a área das bolhas e a concentração superficial de proteína. Como pode ser observado na Figura 37 os efeitos do aumento das taxas de transferência de massa e de formação de área da interface gás-líquido causados pelo aumento da velocidade superficial do gás são mais importantes do que a possível diminuição do tempo de residência das bolhas de gás na coluna de líquido. Assim, a concentração de proteína no produto de fundo da coluna de fracionamento diminui com o aumento da velocidade superficial do gás.

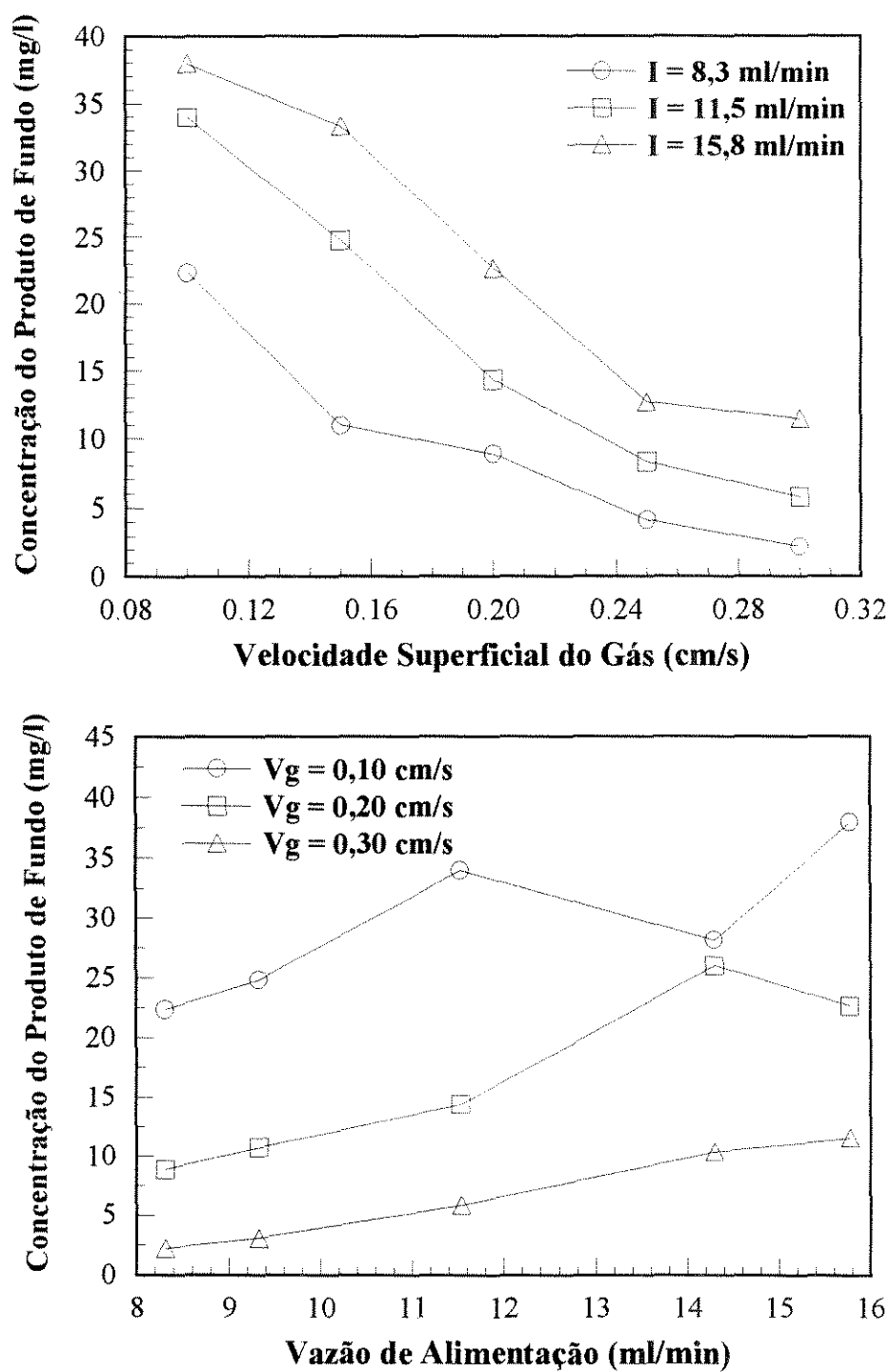


Figura 36 - Variações da concentração de proteína no produto de fundo da coluna de fracionamento com a velocidade superficial do gás e com a vazão de alimentação.

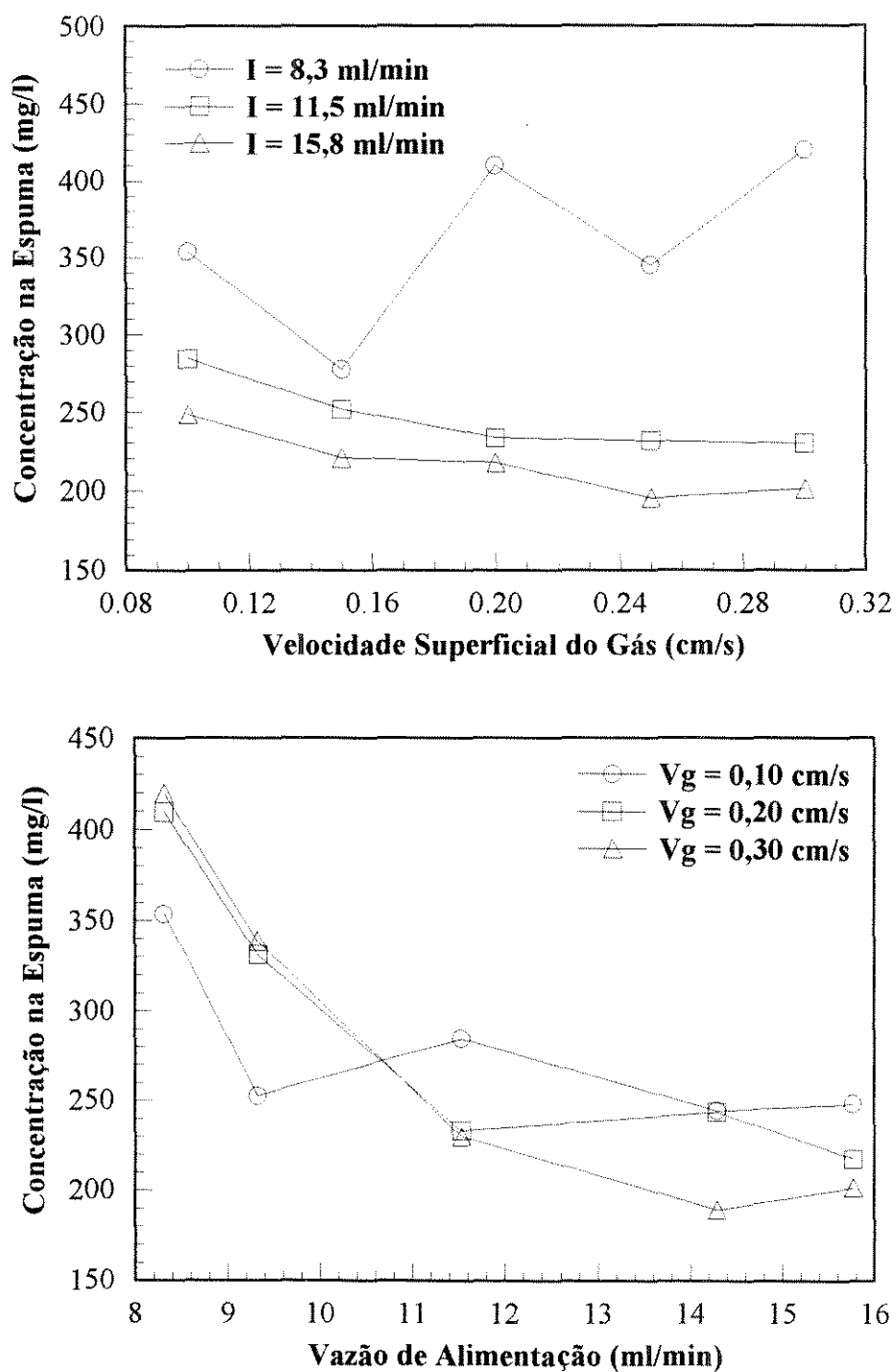


Figura 37 - Efeitos da velocidade superficial do gás e da vazão de alimentação na concentração de proteína na espuma.

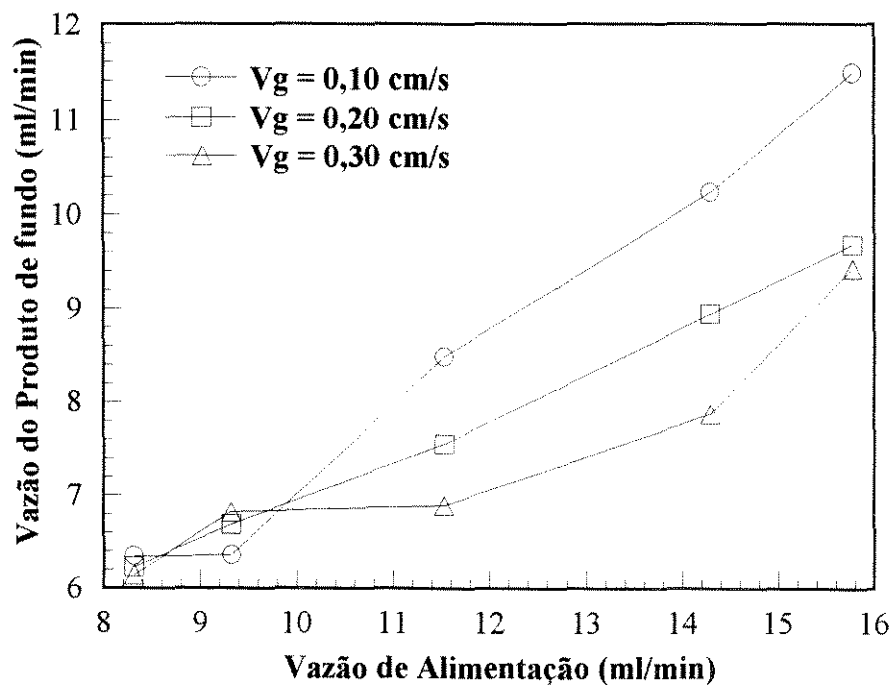
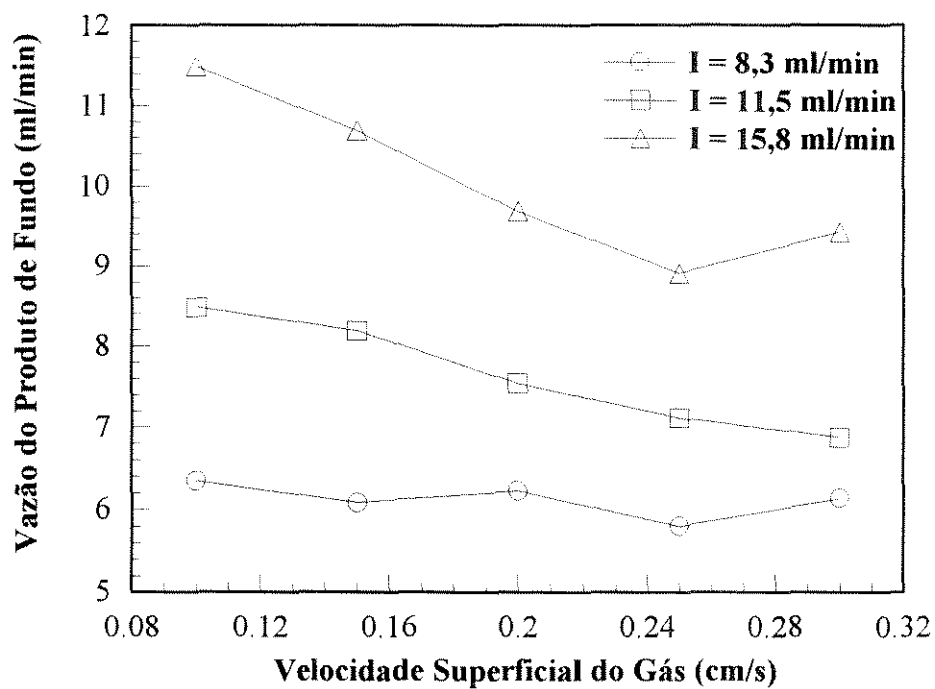


Figura 38 - Variações na vazão do produto de fundo com a velocidade superficial do gás e com a vazão de alimentação.

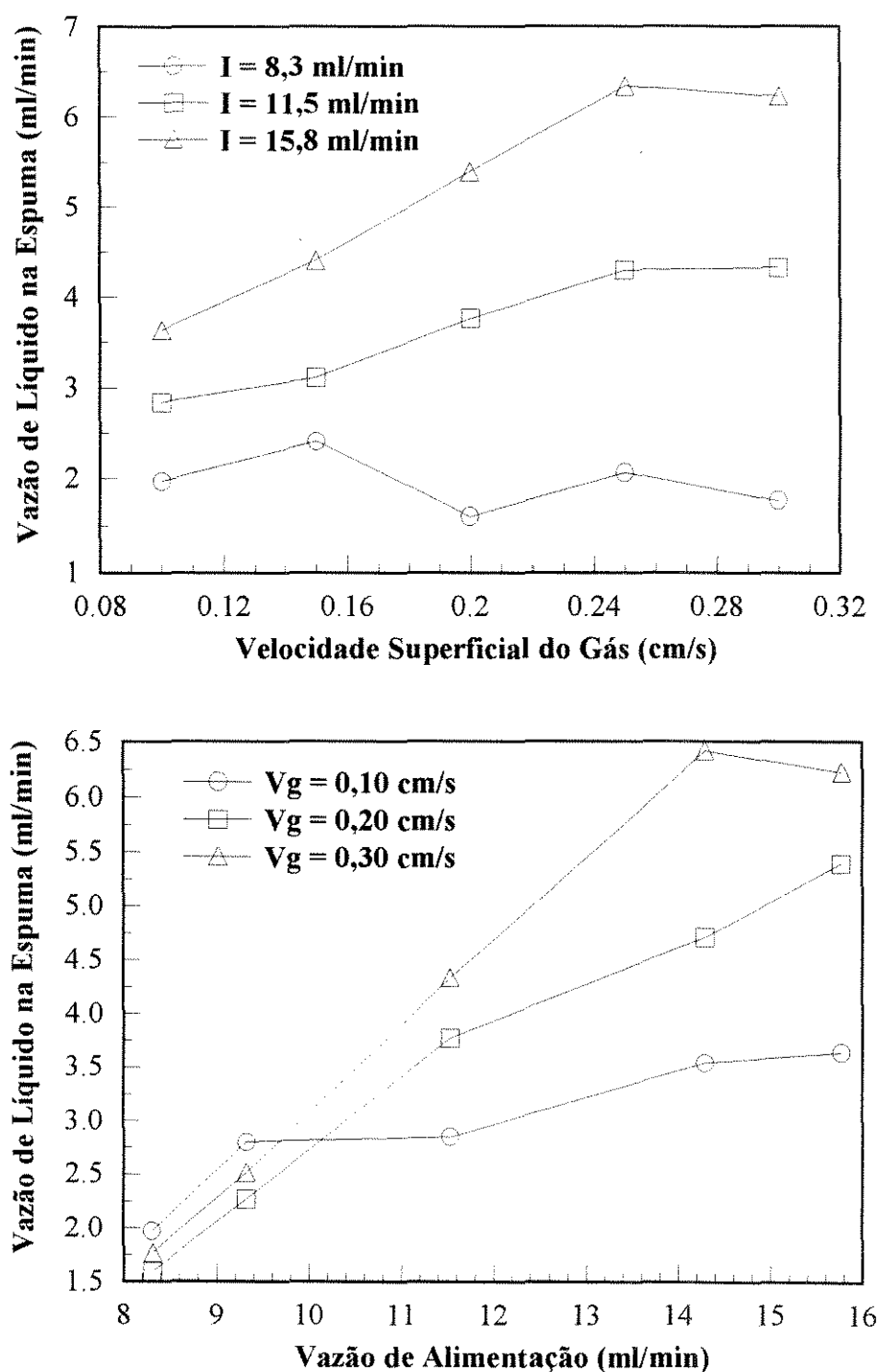


Figura 39 - Influência da vazão da alimentação e da velocidades superficial do gás sobre a vazão de líquido na espuma.

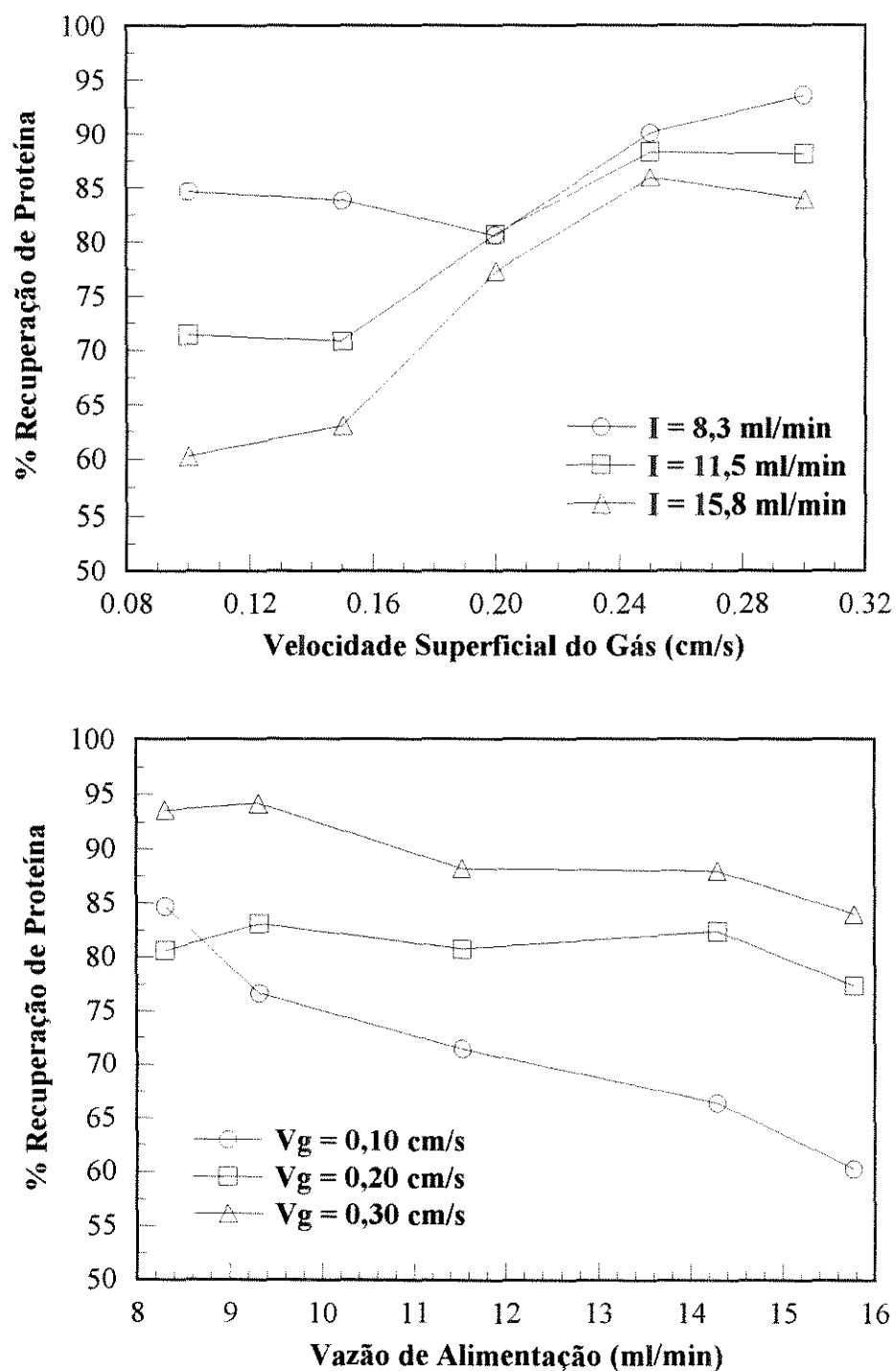


Figura 40 - Modificações nos valores de recuperação de proteína na coluna de fracionamento com a velocidade superficial do gás com a vazão de alimentação.

A elevação do valor da vazão de alimentação provoca uma diminuição do tempo de residência da solução protéica na coluna de líquido. Desta forma, a competição das moléculas de proteína pela interface gás-líquido aumenta e a quantidade total de proteína removida da coluna de líquido pelas bolhas de gás diminui com o aumento da vazão de alimentação. Assim, a concentração de proteína no produto de fundo aumenta.

O aumento da velocidade superficial do gás eleva tanto a remoção de proteína da coluna de líquido quanto o arraste de solução da coluna de líquido. Estes dois fatores influenciam a concentração de proteína na espuma. Na faixa experimental estudada, estes fatores se equivalem e a concentração de proteína na espuma quase não varia com a velocidade superficial do gás. Esta região de concentração de proteína na espuma praticamente constante com a velocidade superficial do gás também foi observada por Brown et al. (1990) para velocidades superficiais do gás maiores que 0,08 cm/s.

A concentração de proteína na espuma aumenta com a diminuição da vazão de alimentação devido aos baixos valores da concentração de proteína na coluna de líquido para baixos valores de vazão de alimentação. O diâmetro das bolhas aumenta nesta situação e, portanto, o sistema apresenta maiores taxas de drenagem da coluna de espuma, ocasionando uma maior concentração na espuma.

As vazões de líquido no produto de fundo e na espuma não apresentaram grandes variações com a velocidade superficial do gás para a vazão de alimentação de 8,3 ml/min. Pode-se observar na Figura 36 que a concentração de proteína na coluna de líquido apresenta baixos valores nesta vazão de alimentação, o que ocasiona maiores diâmetros das bolhas. Desta forma, grande parte da solução protéica que é arrastada da coluna de líquido pelas bolhas de gás retorna a mesma devido as altas taxas de drenagem da coluna de espuma fornecida pelo leito formado por bolhas de maiores

diâmetros. A concentração de proteína na coluna de líquido é maior para altas valores de vazão de alimentação, fornecendo bolhas com menores diâmetros. Assim, as taxas de arraste de líquido são maiores que as taxas de drenagem da espuma, levando a um aumento da vazão de espuma com a elevação da velocidade superficial do gás. O mesmo efeito é responsável pela diminuição da vazão do produto de fundo.

O comportamento das vazões do produto de fundo e de espuma com o aumento da vazão de alimentação são melhores entendidos através da análise das frações de líquido que são removidas pelo topo e pelo fundo da coluna de fracionamento, uma vez que o aumento da vazão de alimentação causa o aumento das vazões destas duas correntes. A Tabela 5 apresenta os valores das frações da alimentação que saem da coluna de fracionamento no produto de fundo (O/I) e na espuma (T/I), em função da velocidade superficial do gás e da vazão de alimentação.

Tabela 5 - Distribuição da alimentação entre as correntes de topo e de fundo da coluna de fracionamento com espuma.

Fração da Alimentação	Vg (cm/s)	I (ml/min)				
		8,3	9,3	11,5	14,3	15,8
Fundo	0,10	0,75	0,67	0,73	0,72	0,73
	0,20	0,74	0,73	0,66	0,63	0,61
	0,30	0,75	0,73	0,60	0,55	0,60
Espuma	0,10	0,23	0,30	0,25	0,25	0,23
	0,20	0,25	0,25	0,33	0,33	0,34
	0,30	0,22	0,27	0,38	0,45	0,39

A fração de líquido que é removida da coluna de fracionamento no produto de fundo varia inversamente proporcional com a velocidade superficial do gás e a vazão de alimentação. A diminuição da fração de líquido que sai no produto de fundo com o aumento da velocidade superficial do gás ocorre devido ao aumento da quantidade de líquido arrastado pelas bolhas de gás para altas vazões de gás. Para baixos valores de vazão de alimentação, a concentração de proteína na coluna de líquido é baixa o que causa a formação de leitos de espuma instáveis. A instabilidade do leito causa altas taxas de drenagem da coluna de espuma. Desta forma, a maior parte da solução que é arrastada da coluna de líquido retorna devido às altas taxas de drenagem. A estabilidade da quantidade de proteína que sai no produto de fundo com a vazão de alimentação observada para baixos valores de velocidade superficial do gás é causada pelo baixo arraste de solução da coluna de líquido nesta condição.

2.3. Efeitos dos Fluxos Concorrentes e Contracorrentes entre o Líquido e as Bolhas na Coluna de Líquido sobre o Desempenho da Coluna de Fracionamento.

A forma do contato entre as fases líquida e gasosa foi estudada através da mudança das posições das correntes de alimentação e de retirada do produto de fundo na coluna de fracionamento. Nestes experimentos a concentração de proteína na alimentação foi de 100 mg/l, a altura da coluna de líquido de 45 cm, a altura da coluna de espuma de 81 cm. As velocidades superficiais do gás foram variadas de 0,1 a 0,3 cm/s para vazões de alimentação de 9,3 e 11,5 ml/min.

Os resultados nas condições do estado estacionário destes experimentos são apresentados Figura 41. Os experimentos com posição de alimentação no

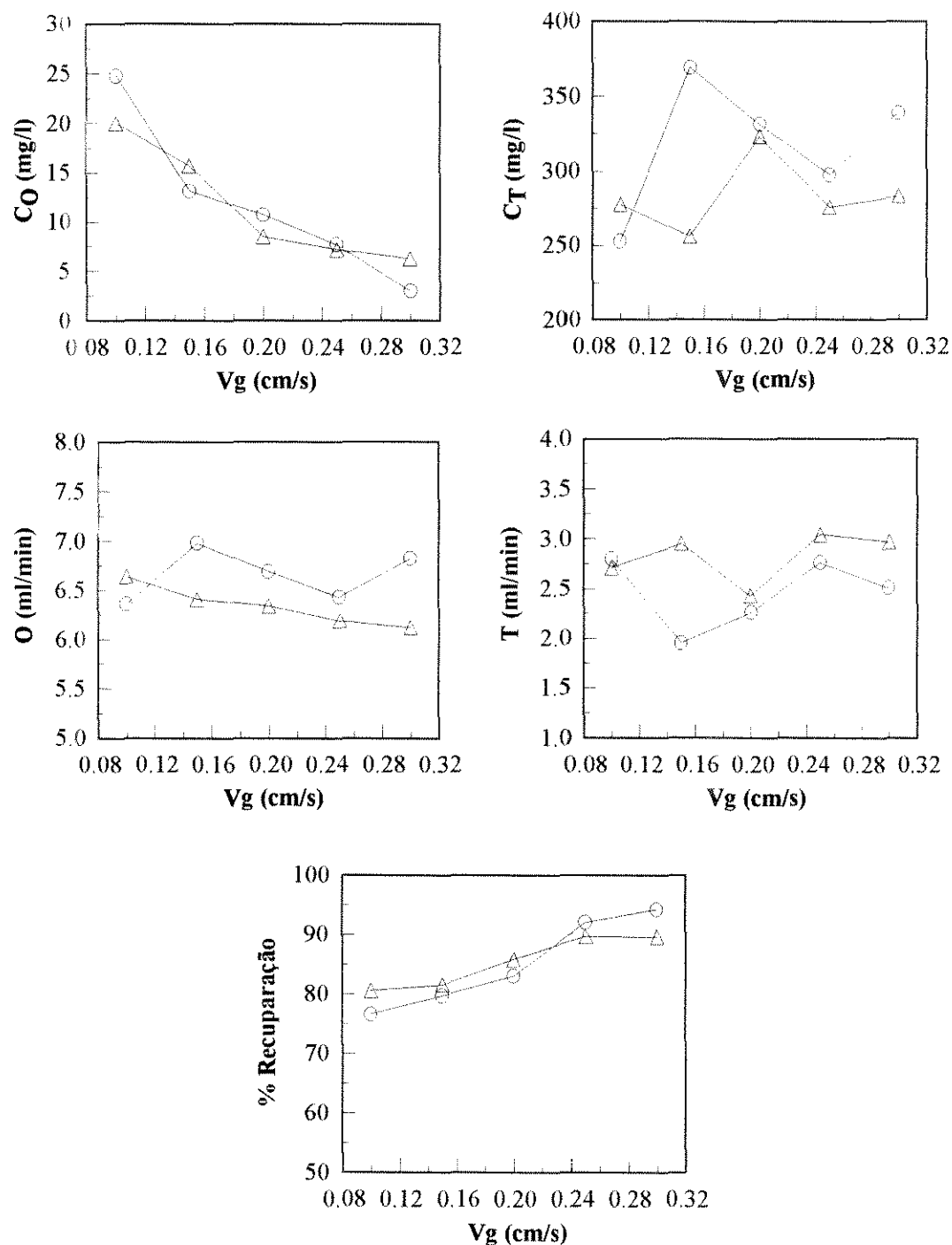


Figura 41 - Efeito da posição de alimentação na coluna de líquido sobre o desempenho de fracionamento. Os círculos representam a operação contracorrente e os triângulos representam a operação concorrente.

primeiro poço da amostragem e retirada do produto de fundo pelo segundo poço de amostragem representam a operação concorrente entre as bolhas de gás e o líquido enquanto que a alimentação no terceiro poço e retirada pelo primeiro representa a operação contracorrente.

Como pode ser observado na Figura 41 os resultados do fracionamento com espuma utilizando o fluxo contracorrente entre as bolhas de gás e o fluxo de líquido na coluna é ligeiramente mais eficiente, porém, os desvios nos resultados foram muito pequenos. Desta forma, pode-se considerar que a coluna de líquido é bem agitada. Este tipo de comportamento também foi observado por Ahmad (1975) para o fracionamento contínuo de soluções de BSA.

2.4. Influência da Altura da Coluna de Líquido sobre o Fracionamento com Espuma

A altura da coluna de líquido pode influenciar a quantidade de proteína adsorvida na interface gás-líquido uma vez que o tempo de residência das bolhas nesta coluna, para um valor constante da velocidade superficial do gás, é uma função direta desta altura. Outro parâmetro que varia com a altura da coluna de líquido é o tempo de residência da solução protéica na coluna líquido. A influência da altura da coluna de líquido sobre as respostas do fracionamento contínuo de soluções de BSA é apresentada na Figura 42.

O parâmetro que foi mais sensível às mudanças da altura da coluna de líquido foi a concentração de proteína nesta coluna. O aumento da altura da coluna de líquido mantendo-se a velocidade superficial de gás e da vazão de alimentação em valores constantes provoca o aumento dos tempos de residência do gás e da solução protéica na coluna de líquido. Estes dois fatores

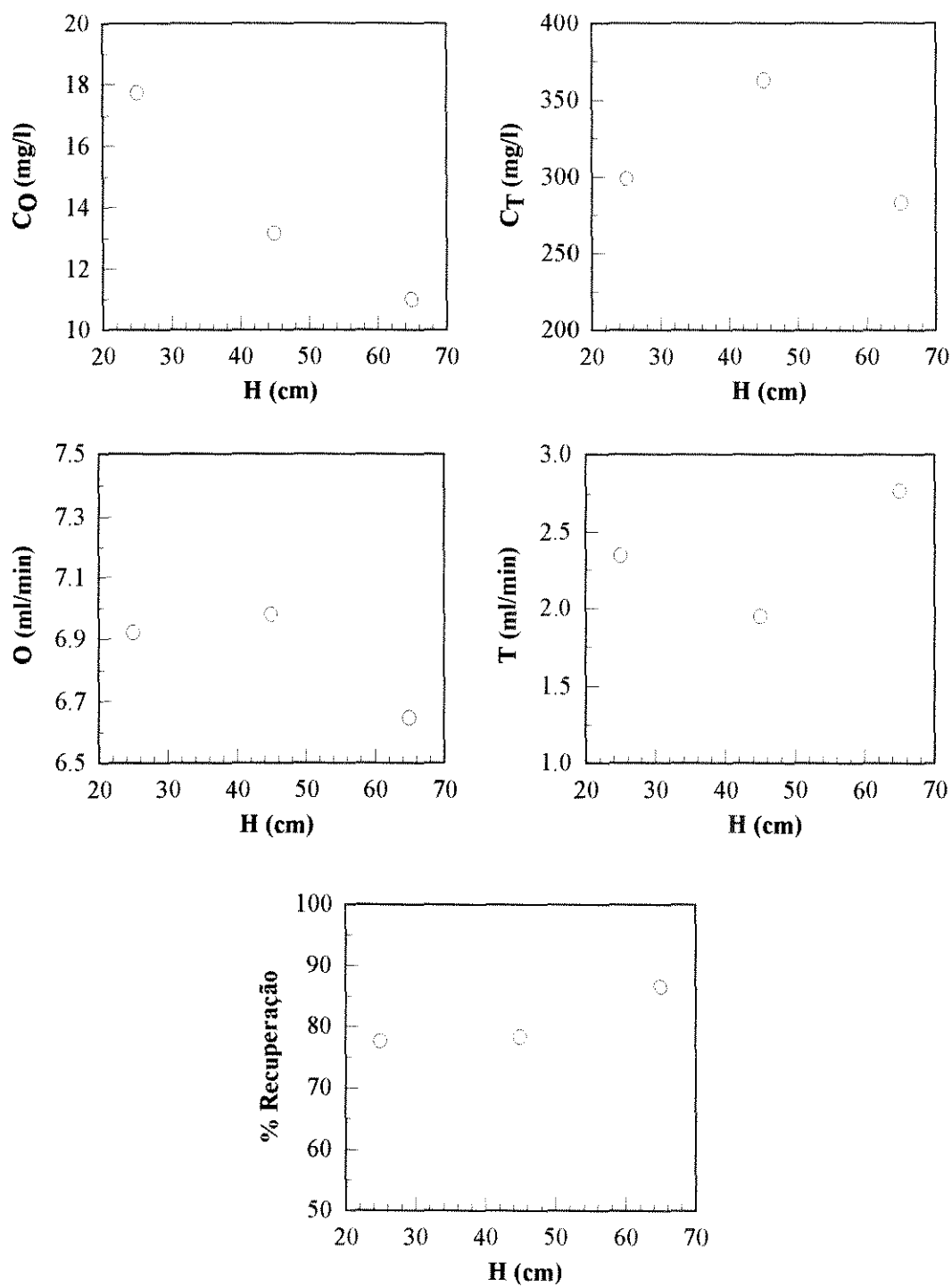


Figura 42 - Influência da altura da coluna de líquido sobre o desempenho do fracionamento com espuma.

favorecem a adsorção da proteína na superfície das bolhas de gás e, portanto, a diminuição da concentração de proteína na coluna de líquido.

2.5. Modos de Operação da Coluna de Fracionamento

A coluna de fracionamento foi operada de diversas forma com o intuito de se aumentar a eficiência do fracionamento com espuma de soluções de albumina do soro bovino com concentração de alimentação de 100 mg/l. A altura da coluna de líquido foi de 45 cm para todos os experimentos. A vazão de alimentação foi mantida a 11,5 ml/min a não ser nos experimentos para a determinação da influência da vazão de admissão de solução protéica sobre o fracionamento com alimentação na coluna de espuma e da determinação da influência da concentração inicial da coluna de líquido. Neste último experimento a vazão de alimentação foi de 8,3 ml/min.

Os resultados do fracionamento com espuma de uma solução de BSA nas condições acima citadas, com alimentação no primeiro poço de amostragem, remoção do produto de fundo pelo segundo poço e velocidade superficial do gás de 0,20 cm/s são apresentados na Tabela 6. Estes valores serão utilizados como uma referência do desempenho do fracionamento com espuma.

Tabela 6 - Valores de referência do fracionamento com espuma.

T (ml/min)	O (ml/min)	C _T (mg/l)	Co (mg/l)	% Recuperação
5,25	6,32	175,13	7,30	82,7

2.5.1. Efeito da Concentração Inicial de Proteína na Coluna de Líquido Sobre as Variáveis de Resposta do Fracionamento com Espuma

A concentração inicial de proteína foi variada para se observar a influência do diâmetro inicial das bolhas na coluna de líquido e da estabilidade inicial do leito de espuma sobre o valor em estado estacionário do sistema. Para tal, a coluna de líquido foi inicialmente preenchida com 550 ml de tampão fosfato (pH = 7,0 e força iônica de 0,1 M em NaCl). No início do experimento as bolhas formadas são grandes e instáveis devido a baixa concentração de surfatante na coluna de líquido. A vazão de alimentação de 8,3 ml/min foi escolhida para se manter o valor da concentração na coluna de líquido o mais baixo possível.

Pode-se observar na Figura 43 que os sistemas com concentração inicial de proteína na coluna de líquido de 0 e 100 mg/l não apresentaram diferenças nos valores de estado estacionário, nem mesmo no tempo necessário para a obtenção do mesmo. Portanto, a condição inicial do diâmetro das bolhas e da estabilidade da coluna de espuma não apresentaram nenhum efeito sobre o fracionamento com espuma de soluções de BSA, sendo que a única diferença observada é que a concentração de proteína na espuma apresenta um valor elevado desde o primeiro ponto experimental devido a instabilidade inicial da coluna de espuma e do alto valor do diâmetro das bolhas.

No início do experimento não há a formação de um leito de espuma devido a falta de um tensoativo para estabilizar a interface gás-líquido. Com o aumento da concentração de proteína devido a alimentação da solução protéica inicia-se a formação de um leito de espuma muito instável, caracterizado por uma alta taxa de coalescência das bolhas de gás presentes na coluna de espuma. Este leito torna-se mais estável devido ao aumento da concentração

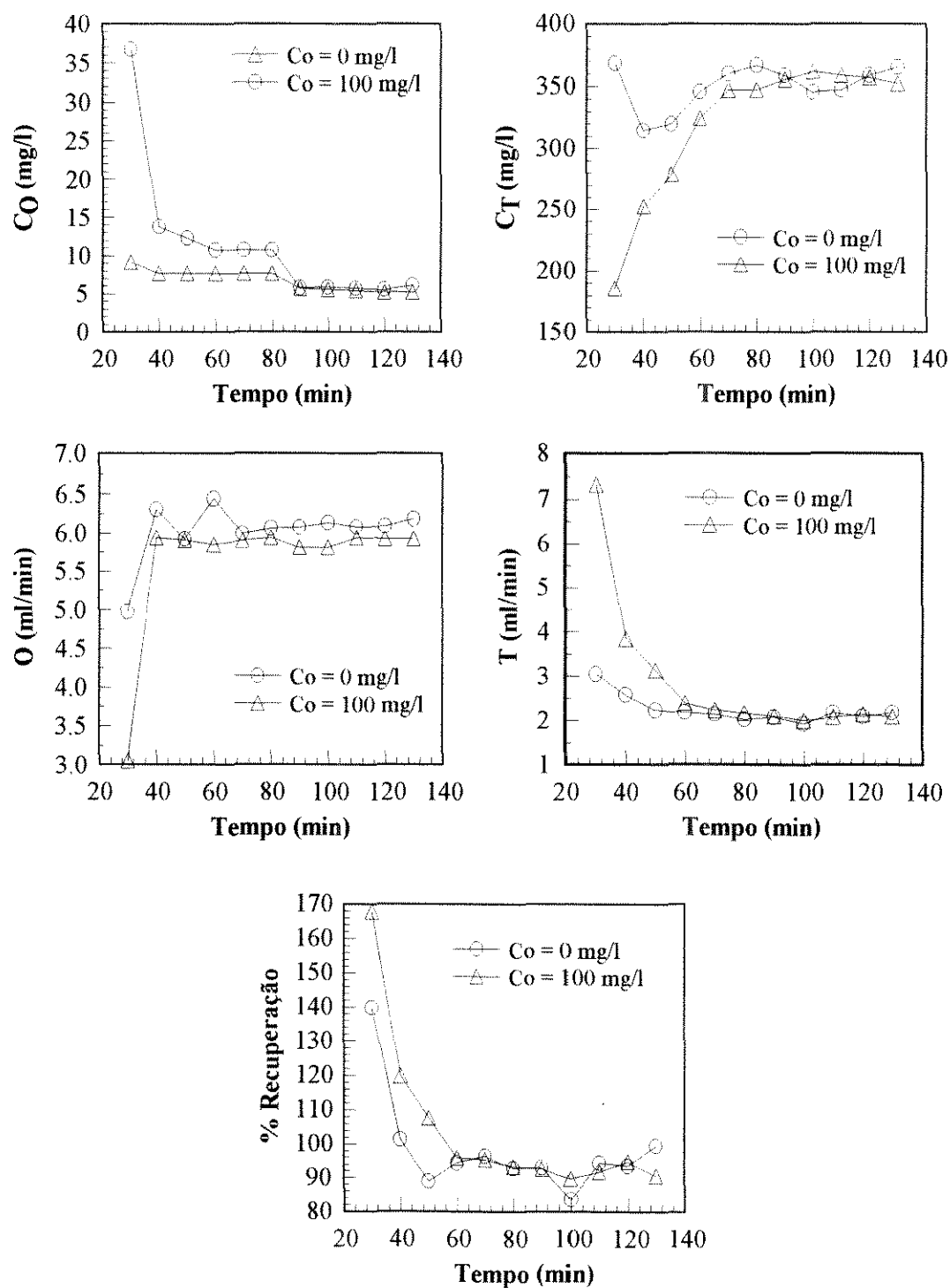


Figura 43 - Efeito da concentração inicial de proteína na coluna de líquido sobre as variáveis de resposta do fracionamento com espuma.

de proteína na coluna de líquido e permanece assim por todo o experimento.

Estas fases do leito de espuma foram observadas para tempos menores que 30 minutos, o qual foi o primeiro tempo a se coletar amostras da coluna de fracionamento.

2.5.2. Operação com Lavagem da Coluna de Espuma

Como observado na Figura 35, o fracionamento com espuma é bastante influenciado pela concentração de proteína na alimentação. Desta forma, utilizou-se a admissão de tampão na coluna de espuma com o intuito de se diminuir a concentração intersticial de proteína nesta coluna. Outro efeito da introdução da solução tampão é a diminuição da viscosidade do líquido intersticial, que pode provocar maiores taxa de drenagem da coluna de espuma.

Foram realizados dois experimentos onde se variou a posição da admissão da solução tampão na coluna de espuma. As posições utilizadas foram 5 e 45 cm a partir da interface entre as duas colunas. A altura da coluna de espuma foi de 81 cm. As vazões da solução tampão foram de 0,9 e 0,7 ml/min para as posições de admissão de 5 e 45 cm, respectivamente. Os valores do estado estacionário das variáveis do sistema obtidos para os dois experimentos são apresentados na Tabela 7.

Pode-se observar nesta tabela que as resposta do sistema com a lavagem da coluna de espuma com tampão fosfato não se desviaram de maneira apreciável dos valores obtidos com a operação normal. Isto pode ter ocorrido devido a alta viscosidade superficial da camada de proteína adsorvida o que não possibilitou a instabilidade do leito de espuma. A introdução de solução tampão provocou o arraste de proteína da coluna de espuma. Isto pode ser

observado pelo aumento na concentração da coluna de líquido. A posição de introdução do tampão também não apresentou influência sobre o sistema.

O aumento das vazões de líquido na espuma e no produto de fundo ocorreram devido a introdução da solução tampão no sistema.

Tabela 7 - Valores das variáveis fracionamento de proteína com espuma utilizando a introdução de tampão na coluna de espuma.

Tpo (cm)	T (ml/min)	O (ml/min)	C _T (mg/l)	C _O (mg/l)	% Recuperação
5	4,62	7,69	196,6	14,38	83,2
45	4,49	7,55	195,3	22,94	78,7

onde Tpo é a altura na coluna de espuma onde é adicionada a solução tampão.

2.5.3. Operação com Aceleração da Drenagem da Coluna de Espuma

A drenagem na coluna de espuma pode ser acelerada pelo o aumento da pressão capilar (ou diminuição da pressão na borda Plateau). Lalchev e Exerowa (1981), Khristov et al. (1989) e Khristov e Exerowa (1995) utilizaram a aceleração da drenagem de líquido de colunas de espuma estáticas através da conexão de uma linha de vácuo sob a placa porosa que suportava a coluna de espuma. Este tipo de experimento possibilita a formação de colunas de espuma mais secas e portanto pode-se obter maiores valores de enriquecimento na coluna de fracionamento. Desta forma, foram realizados experimentos com a coluna de fracionamento utilizando um sifão no interior da coluna de espuma para que este pudesse auxiliar na drenagem de parte do líquido da espuma.

A variação das propriedades do fracionamento com espuma utilizando a aceleração da drenagem para dois valores de posição do sifão na coluna de espuma (Sp) são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores em estado estacionário do fracionamento de proteína com espuma utilizando um sifão na coluna de espuma.

Sp (cm)	T (ml/min)	O (ml/min)	R _S (ml/min)	C _T (mg/l)	C _O (mg/l)	C _R (mg/l)	% Recuperação (-)
5	4,72	4,90	2,29	194,3	17,44	39,77	82,9
45	4,10	5,72	1,57	225,0	17,74	45,89	81,8

onde R_S é a vazão do sifão e C_R concentração de proteína nesta corrente.

O aumento no enriquecimento utilizando este método foi menor do que o esperado. A concentração de proteína no líquido que é drenado pelo sifão deveria ser igual ou menor do que a concentração de proteína na coluna de líquido. Como pode ser observado na Tabela 8, a concentração de proteína no líquido drenado da coluna de espuma foi maior que duas vezes a concentração de proteína na coluna de líquido. O aumento na concentração ocorreu pela remoção de parte das moléculas de proteína adsorvida na interface gás líquido. Esta remoção pode ter ocorrido devido às altas velocidades do líquido na região próxima ao filtro, que pode arrastar parte da proteína presente na sub-camada de adsorção, ou pelo rompimento das bolhas de espuma localizadas próximas ao filtro. A primeira hipótese parece mais viável uma vez que não foi observado a presença de bolhas de gás na linha de remoção de líquido pelo sifão. Esta remoção de proteína leva a menores valores de recuperação de proteína.

2.5.4. Operação com Alimentação do Gás em Pulsos

Este tipo de operação pode apresentar a vantagem de se ter a drenagem da coluna estática de espuma enquanto a vazão de gás é mantida como zero. O tempo de vazão de gás diferente de zero é próximo do tempo de residência da espuma na coluna de fracionamento. Desta forma, a espuma coletada apresenta o valor de drenagem durante o escoamento normal na coluna de espuma mais a drenagem durante os dois minutos no qual a vazão de gás é mantida como constante.

Para se obter uma condição de estado estacionário, a coluna foi continuamente alimentada com solução de BSA a 100 mg/l numa vazão de 11,5 ml/min. Devido a não continuidade da vazão de espuma, o valor de recuperação de proteína na coluna de fracionamento foi calculada através da seguinte relação:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{T_1 (T C_T)}{(T_1 + T_2) F C_T} \times 100$$

onde T_1 e T_2 são os tempos de operação com velocidade superficial do gás diferente e igual a zero, respectivamente.

A Figura 44 apresenta os resultados obtidos para este experimento, sendo que os valores em estado estacionário são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores em estado estacionário do fracionamento de proteína com espuma utilizando vazão de gás em pulsos.

T (ml/min)	O (ml/min)	C_T (mg/l)	C_o (mg/l)	% Recuperação
5,13	7,22	215,9	34,57	79,8

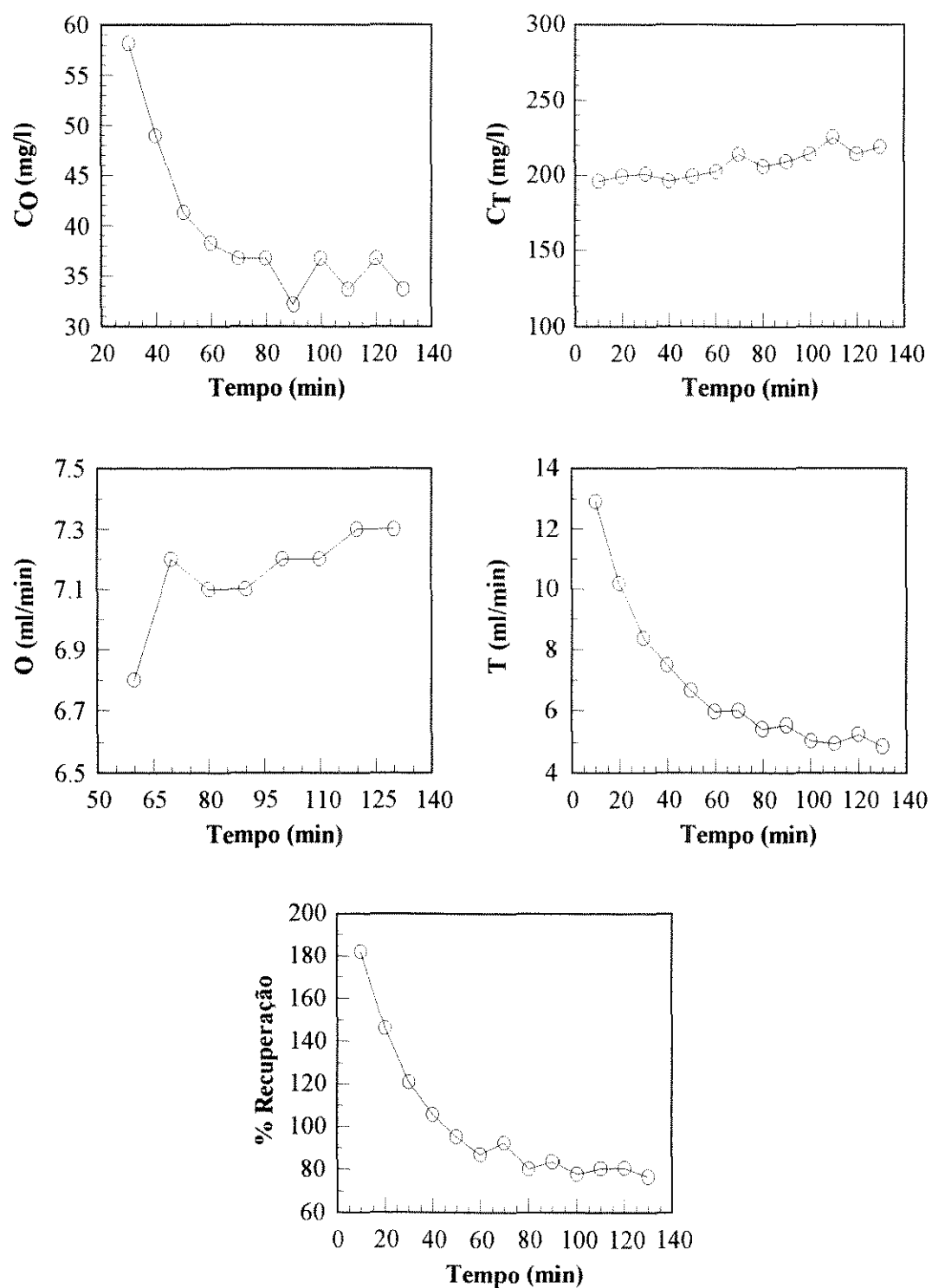


Figura 44 - Variações com o tempo das variáveis de resposta do fracionamento com espuma para uma coluna operando com a alimentação do gás em pulsos.

Pode-se observar na Tabela 9 que a concentração de proteína na espuma foi ligeiramente maior que o valor da operação normal, porém, o valor da concentração do produto de fundo foi bem superior. Um alto valor de concentração de proteína na coluna de líquido leva a formação de bolhas com menores diâmetros e colunas de espuma mais estáveis, o que desfavorecem a drenagem da espuma. Apesar dos valores de vazão de espuma serem bem próximos, deve-se salientar que neste experimento têm-se esta vazão somente durante 80% do tempo, uma vez que a espuma não é produzida para vazão de gás igual a zero.

Como pode ser observado na Figura 44, o fracionamento atinge um estado estacionário com a admissão de gás sendo realizada em pulso.

2.5.5. Operação com Alimentação na Coluna de Espuma

A introdução da alimentação de proteína na coluna de espuma favorece o contato entre a solução protéica e a interface gás-líquido, devido ao escoamento contra-corrente entre as mesmas. Além deste fator, a alimentação provoca uma mistura entre o interface e a solução, aumentando as taxas de transferência de massa.

2.5.5.1. Influência da posição de alimentação

Os resultados do fracionamento de solução de BSA a 100 mg/l com admissão da alimentação a 5 e 45 cm de distância da interface gás-líquido são apresentados na Tabela 10.

A introdução da alimentação na coluna de espuma causou um aumento em aproximadamente 100% no valor do enriquecimento da espuma. Não

houve uma variação apreciável entre os experimentos utilizando a alimentação a 5 e 45 cm da interface entre as colunas de líquido e de espuma.

Tabela 10 - Efeito da posição de alimentação na coluna de espuma sobre os valores do estado estacionário do fracionamento com espuma.

Fp (cm)	T (ml/min)	O (ml/min)	C _T (mg/l)	C _O (mg/l)	% Recuperação
5	2,90	9,02	372,6	9,71	95,0
45	2,78	8,60	361,2	10,09	90,9

2.5.5.2. Influência da vazão de alimentação e da velocidade superficial do gás

As Figuras 45 e 46 ilustram os comportamentos das variáveis de resposta do fracionamento com espuma com a velocidade superficial do gás e com a vazão de alimentação de solução protéica, respectivamente.

A alimentação na coluna de líquido foi mais eficiente tanto no enriquecimento como na recuperação de BSA do que a alimentação na coluna de líquido. Este fato deve-se à adsorção adicional de moléculas de proteína na interface gás-líquido ocasionada pelo contato da solução protéica com as bolhas de gás e pelo maior gradiente de concentração de proteína observada para a alimentação na coluna de espuma. Para o caso da alimentação na coluna de líquido, a concentração intersticial de BSA na coluna de espuma é próxima à concentração de proteína na coluna de líquido, enquanto que para a alimentação na coluna de espuma, a concentração intersticial de BSA é próxima à concentração de alimentação. A concentração de proteína na espuma aumentou 14,3 % para velocidade superficial do gás de 0,10 cm/s e 90,2 % para velocidade superficial do gás de 0,30 cm/s, se comparado com a operação normal. Menores velocidades superficiais do gás fornecem maiores

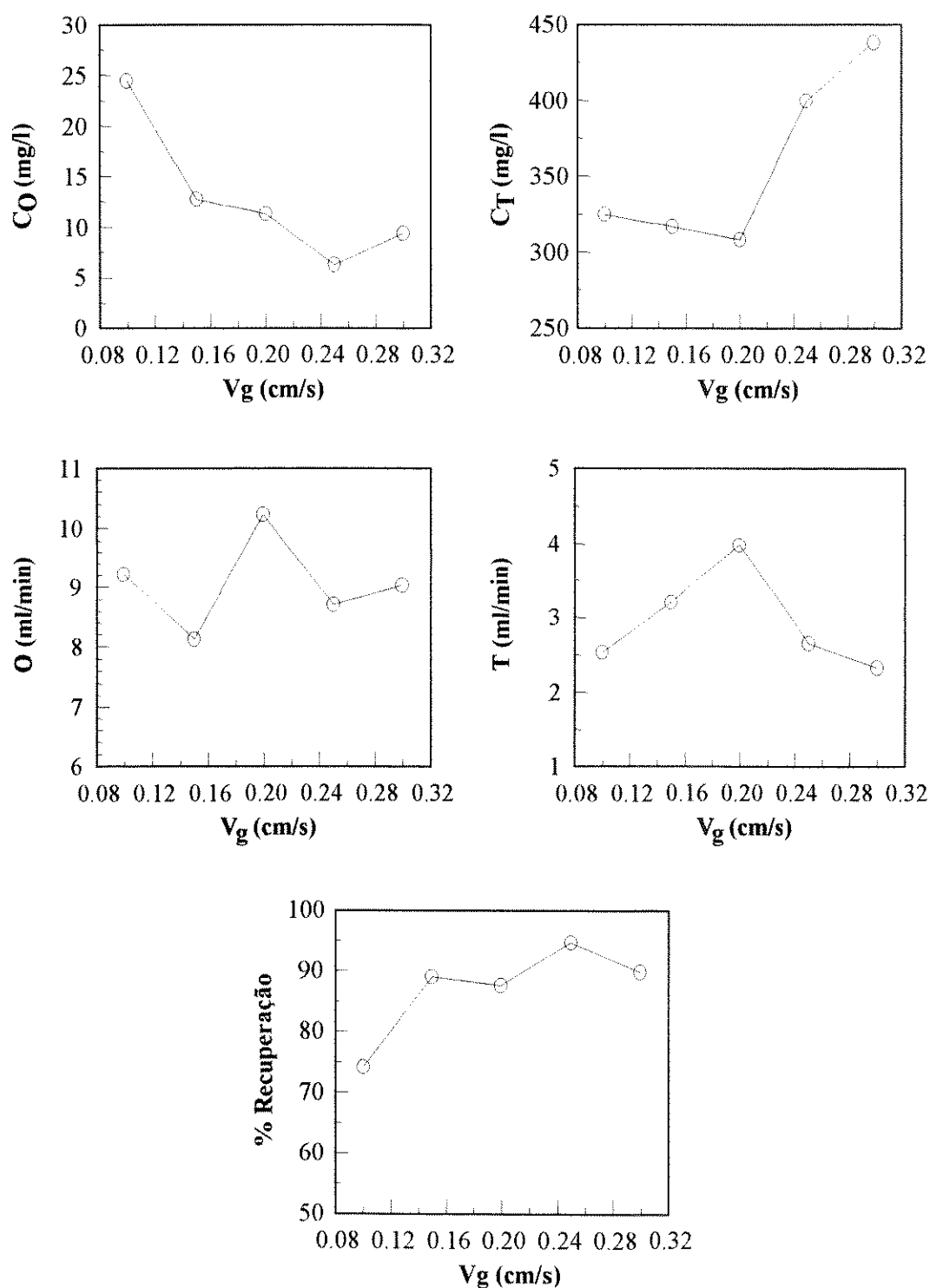


Figura 45 - Efeito da velocidade superficial do gás nas variáveis de resposta do fracionamento com espuma operando com alimentação na coluna de espuma.

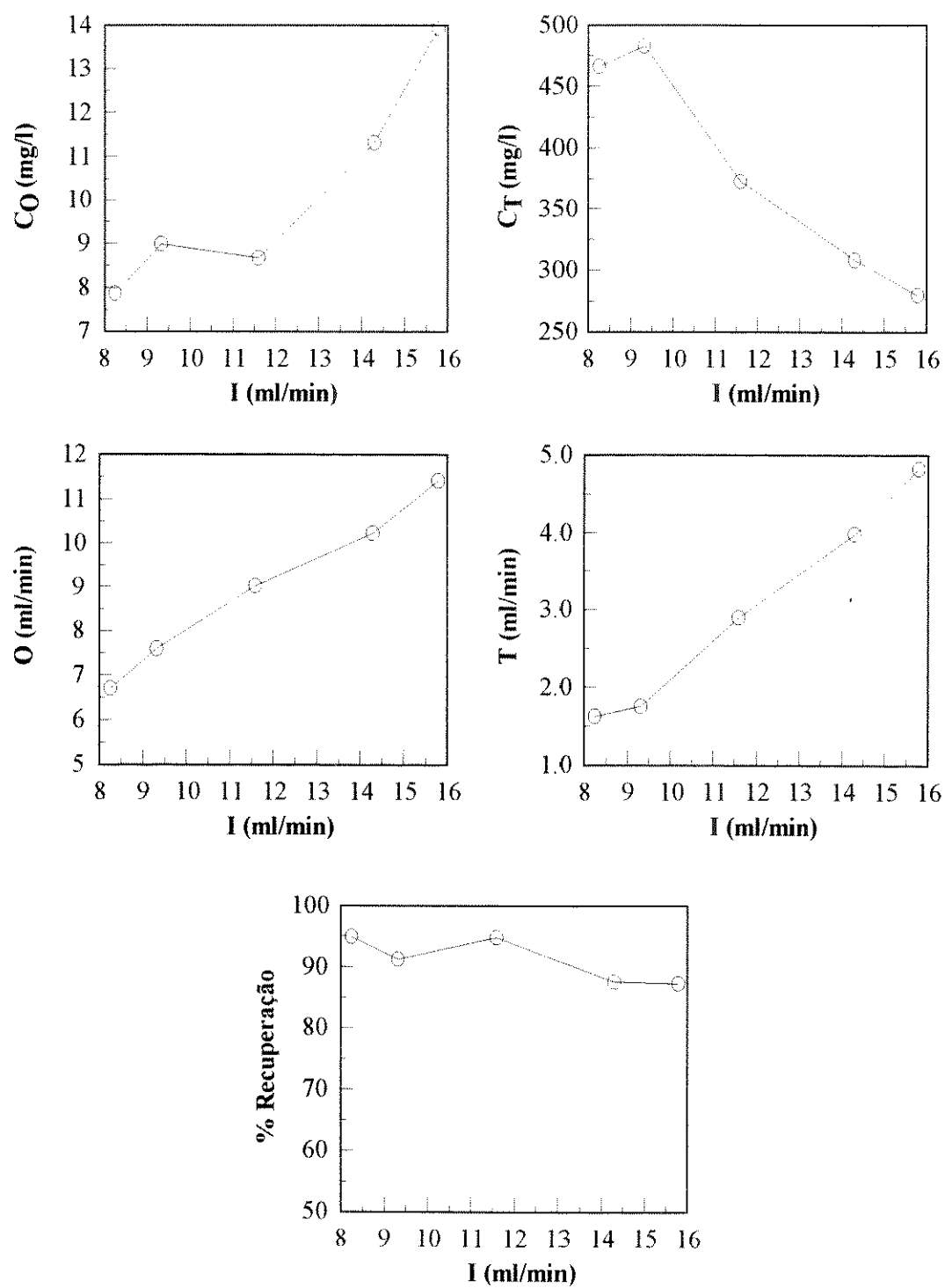


Figura 46 - Efeito da vazão de alimentação nas variáveis de resposta do fracionamento com espuma operando com alimentação na coluna de espuma.

tempo de residência das bolhas de gás na coluna de líquido. Este maior tempo de residência favorece a adsorção de proteína na interface gás-líquido. Desta forma, quando as bolhas de gás entram em contato com a alimentação na coluna de espuma, a superfície das bolhas já está próxima da saturação. Portanto, para baixas velocidades superficiais do gás o aumento na concentração de proteína devido a posição da alimentação na coluna de espuma é menor. Para maiores velocidades superficiais do gás, a interface gás líquido possui uma menor concentração superficial do tensoativo e desta forma ocorre maiores variações no valor da concentração de proteína na espuma.

2.5.5.3. Influência da altura da coluna de espuma

A influência da altura da coluna de espuma sobre as variáveis de resposta do fracionamento com espuma é apresentada na Figura 46. O aumento da altura da coluna de espuma fornece um aumento do tempo de residência da espuma no interior da coluna de fracionamento, o que possibilita que uma maior quantidade de líquido seja drenado da espuma.

Pode-se observar na Figura 47 que a vazão da espuma diminui e a concentração de proteína na espuma aumenta com o aumento da altura da coluna de espuma. Estes comportamentos são explicados pelo aumento da quantidade de líquido drenado da coluna de espuma com o aumento da coluna de espuma.

A recuperação de proteína apresentou uma leve tendência de decréscimo com o aumento da altura da coluna de espuma. Isto ocorre devido ao aumento da taxa de drenagem da coluna de espuma que causa um maior retorno da proteína presente na região intersticial da espuma para a coluna de líquido.

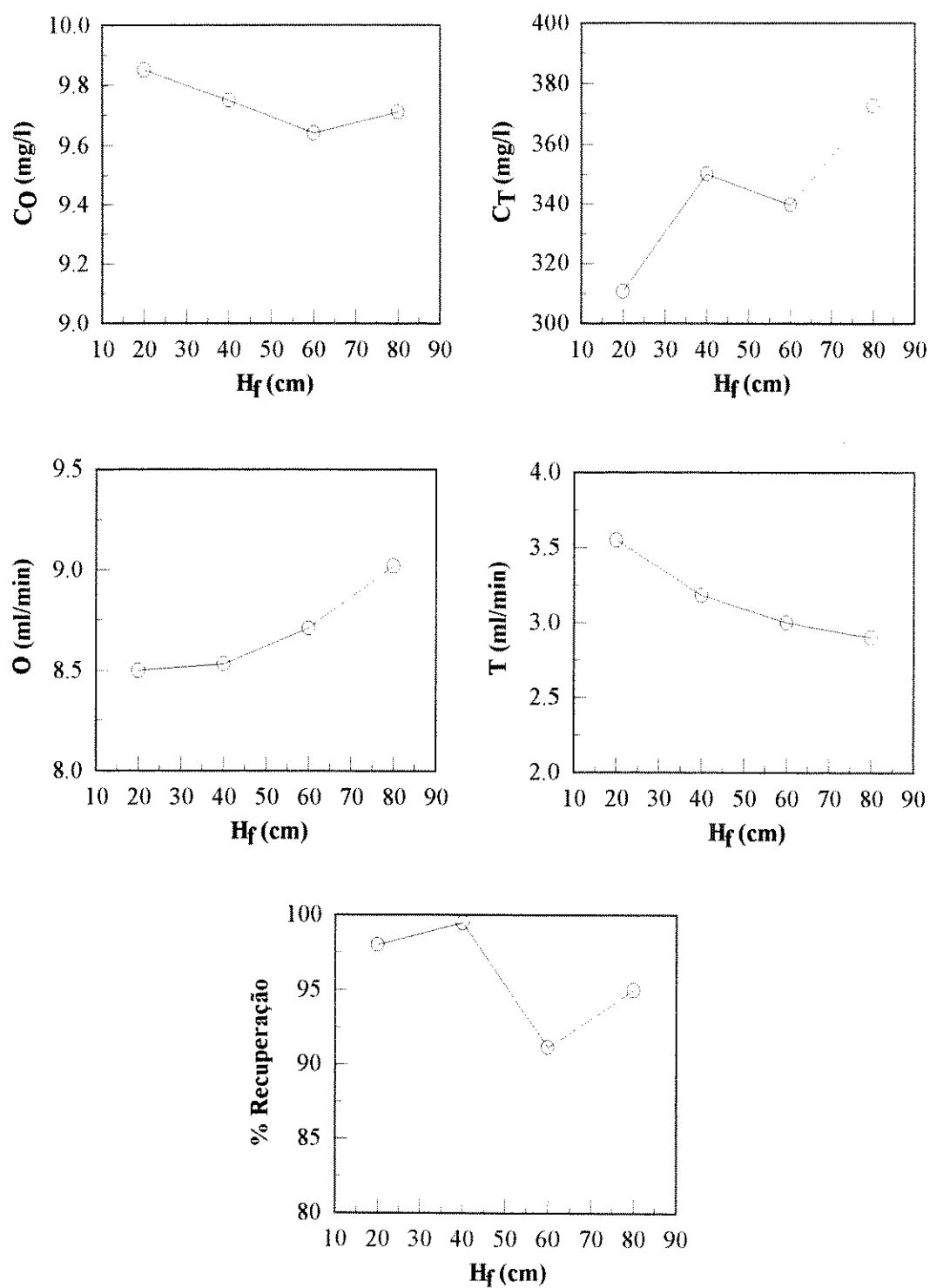


Figura 47 - Influência da altura da coluna de espuma sobre as variáveis de resposta da coluna de fracionamento.

Apesar de ocorrer variações das respostas do sistema com o aumento da altura da coluna de espuma o aumento indiscriminado desta coluna não é recomendado. Quando se quadruplicou a altura da coluna de espuma, houve um aumento na concentração de proteína na espuma de apenas 20%.

A concentração de proteína na espuma obtida para altura da coluna de espuma de 20 cm foi de 310 mg/l. Este valor é 75 % maior que o obtido para a operação normal da coluna de fracionamento com altura de coluna de espuma de 81 cm. Desta forma, a mistura causada pela introdução da alimentação na coluna de espuma apresenta um efeito mais importante para o aumento da concentração de proteína na espuma do que o aumento da taxa de drenagem da coluna de espuma.

3. Resultados dos Modelos Matemáticos para a Coluna de Fracionamento com Espuma

3.1. Comparação entre as Variações Experimentais e Simuladas da Concentração do Tensoativo na Coluna de Líquido com o Tempo para o Fracionamento com Espuma Semi-Batelada

Para se verificar o modelo desenvolvido, os resultados da simulação das equações (37) e (42) foram comparados com os resultados experimentais da variação da concentração do surfatante na coluna de líquido com o tempo para o fracionamento com espuma semi-batelada de soluções de albumina de soro bovino. As Figura 48, 49 e 50 mostram a comparação dos resultados simulados e experimentais.

O modelo foi resolvido utilizando os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa obtidos através da correlação de Ozturk et al. (1987) considerando tanto a variação experimental do diâmetro das bolhas com o

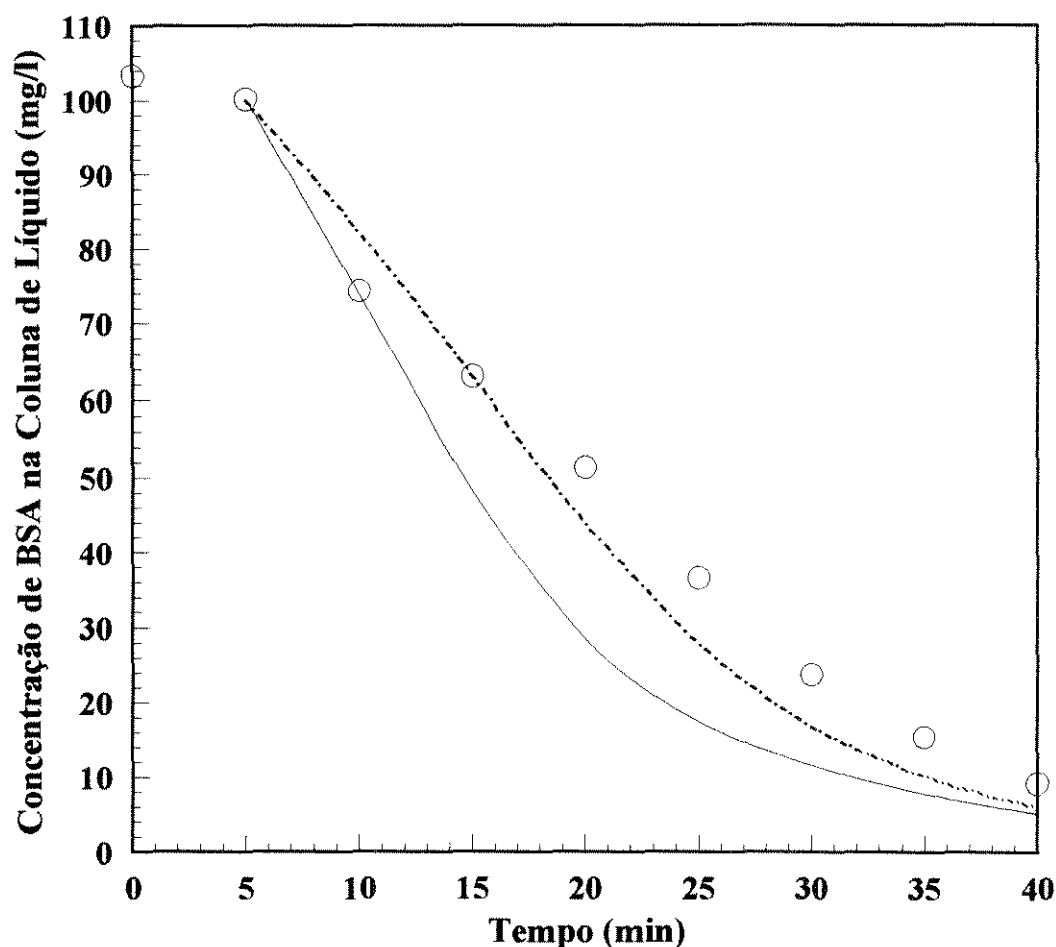


Figura 48- Comparação entre o modelo para a variação da concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada de uma solução de BSA com concentração inicial de 103,2 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,15 cm/s. A linha cheia representa o modelo utilizando $k_L a$ calculado com a distribuição do diâmetro das bolhas, a linha pontilhada representa o modelo utilizando $k_L a$ calculado com o diâmetro médio das bolhas e os círculos representam os dados experimentais.

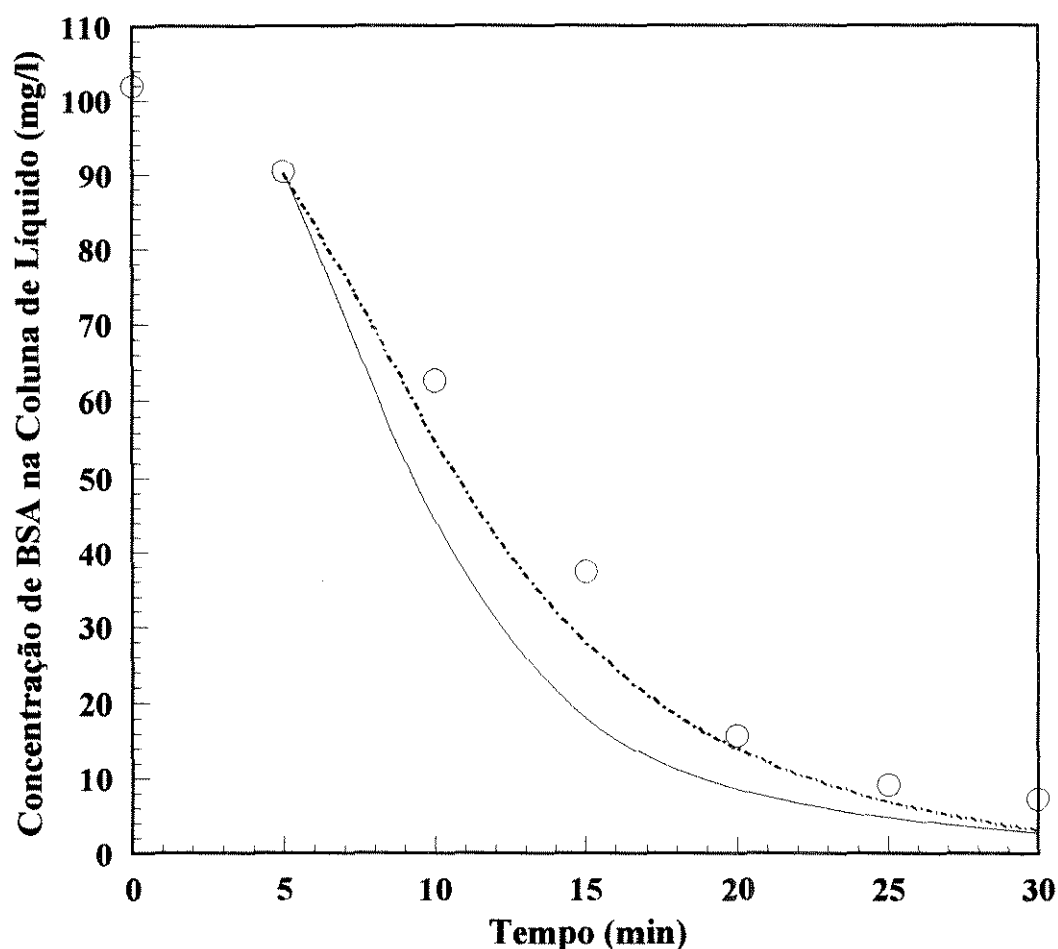


Figura 49 - Comparação entre o modelo para a variação da concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada de uma solução de BSA com concentração inicial de 102,0 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,30 cm/s. A linha cheia representa o modelo utilizando k_L calculado com a distribuição do diâmetro das bolhas, a linha pontilhada representa o modelo utilizando k_L calculado com o diâmetro médio das bolhas e os círculos representam os dados experimentais.

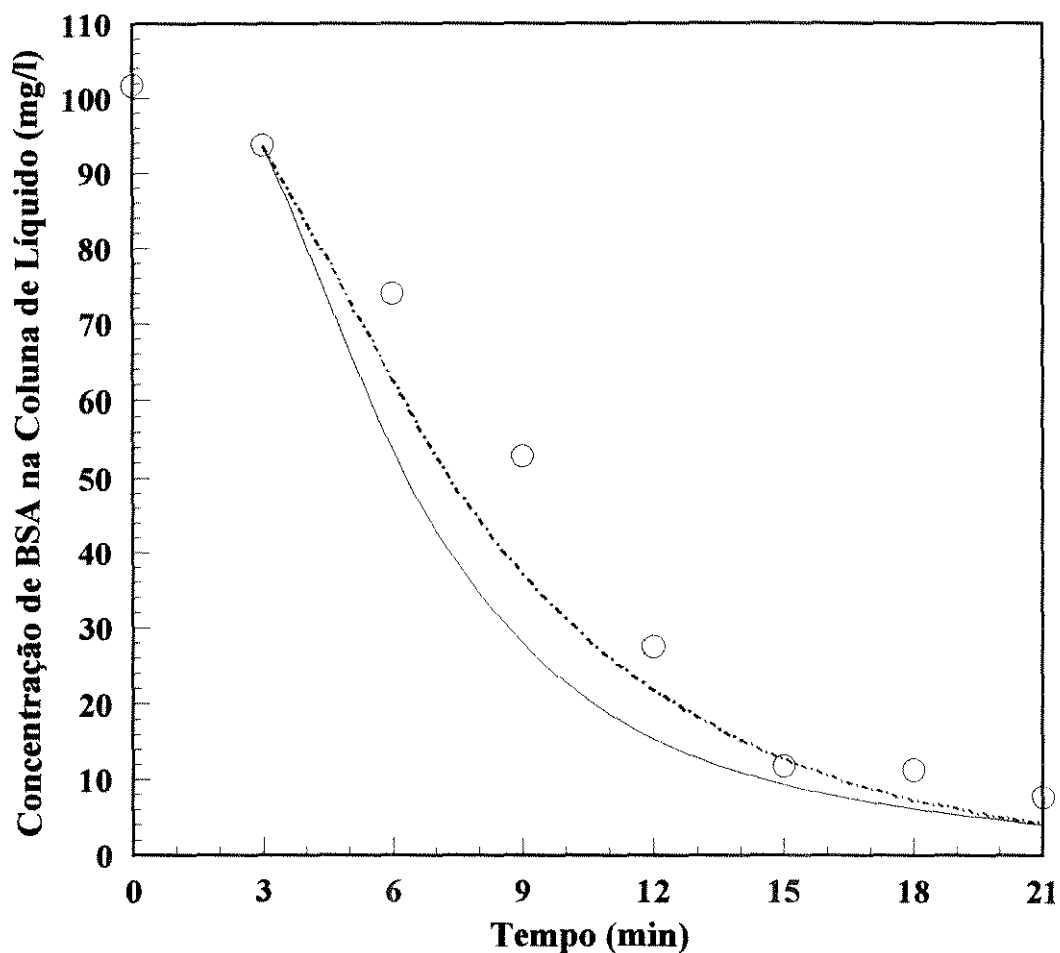


Figura 50 - Comparação entre o modelo para a variação da concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada de uma solução de BSA com concentração inicial de 101,7 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,45 cm/s. A linha cheia representa o modelo utilizando $k_L a$ calculado com a distribuição do diâmetro das bolhas, a linha pontilhada representa o modelo utilizando $k_L a$ calculado com o diâmetro médio das bolhas e os círculos representam os dados experimentais.

tempo quanto o valor médio do diâmetro das bolhas para todo o experimento. Os diâmetros médios das bolhas foram de 1,03 , 1,26 e 1,31 mm para velocidades superficiais do gás de 0,15 , 0,30 e 0,45 cm/s, respectivamente.

Para a predição do valor de $k_L a$ usando a correlação de Ozturk et al. (1987) necessita-se conhecer o valor do coeficiente de difusão da proteína. Para este fim foram realizados experimentos usando a técnica de espalhamento quase-elástico de luz (QLS). A concentração de albumina do soro bovino utilizada nestes experimentos foi de 2500 mg/l. Esta foi a menor concentração de proteína na qual foi possível obter os dados de coeficiente de difusão e de tamanho da proteína. O valor médio do coeficiente de difusão obtidos dos experimentos foi de $5,89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este resultado esta compreendido na faixa de valores apresentados por Tyn e Gusek (1990) que é de $5,81 \times 10^{-7}$ a $6,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. O diâmetro médio da proteína foi de 7,2 nm o qual concorda com o valor obtido por Yamursh et al. (1988). Este diâmetro permite concluir que a proteína não estava agregada nas condições experimentais utilizadas. Os valores das medidas experimentais do diâmetro e do coeficiente de difusão da proteína podem ser observados no Apêndice A3.

Durante a dedução do modelo, considerou-se que a concentração de tensoativo no líquido drenado da coluna de espuma era igual a concentração do surfatante na coluna de líquido. Conforme mencionado anteriormente, no início dos experimentos de fracionamento com espuma semi-batelada das soluções de albumina do soro bovino há uma alta taxa de rompimento das de gás presentes na coluna de espuma devido a presença da interface espuma-ar e a presença de superfícies da coluna de vidro que não estão completamente molhadas. O resultado desta alta taxa de rompimento das bolhas pode ser observada pela menor taxa de decréscimo na concentração de proteína na coluna de líquido entre o primeiro e segundo pontos experimentais. Desta

forma, utilizou-se o segundo ponto experimental da concentração da coluna de líquido como sendo o ponto de início da simulação do modelo.

Pode-se observar nas Figura 48, 49 e 50 que há uma concordância satisfatória entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo, principalmente utilizando um valor médio para o diâmetro das bolhas.

O modelo também foi utilizado para a predição dos dados experimentais de Morgan et al. (1992) para o fracionamento com espuma semi-batelada de uma solução de brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTAB). A isoterma de adsorção deste sistema foi apresentada por Morgan et al. (1992) e pode ser representada por uma isoterma do tipo Langmuir. O coeficiente de difusão deste tensoativo foi estimado por Morgan et al. (1992) como sendo igual a $5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. A Figura 51 mostra uma comparação entre o modelo para a predição da variação da concentração de tensoativo na coluna de líquido e os dados experimentais do fracionamento com espuma semi-batelada de CTAB.

O CTAB tem uma alta afinidade pela interface, sendo que soluções deste tensoativo podem apresentar baixos valores de tensão superficial. Este fator confere a este surfatante uma alta capacidade de estabilização da interface. Assim, espumas formadas com CTAB são mais estáveis do que as formadas com BSA. Devido a esta maior estabilização da interface conferida por este surfatante não é observado uma fase com menor decréscimo na concentração do tensoativo na coluna de líquido no início do experimento. Desta forma, o modelo foi simulado considerando todos os pontos experimentais.

Os dados experimentais da variação da concentração de CTAB na coluna de líquido com o tempo são bem representados pelo modelo proposto. Neste caso o modelo não é sensível a variação do valor de k_{La} devido o equilíbrio de adsorção na coluna de líquido ocorrer a uma altura menor do que

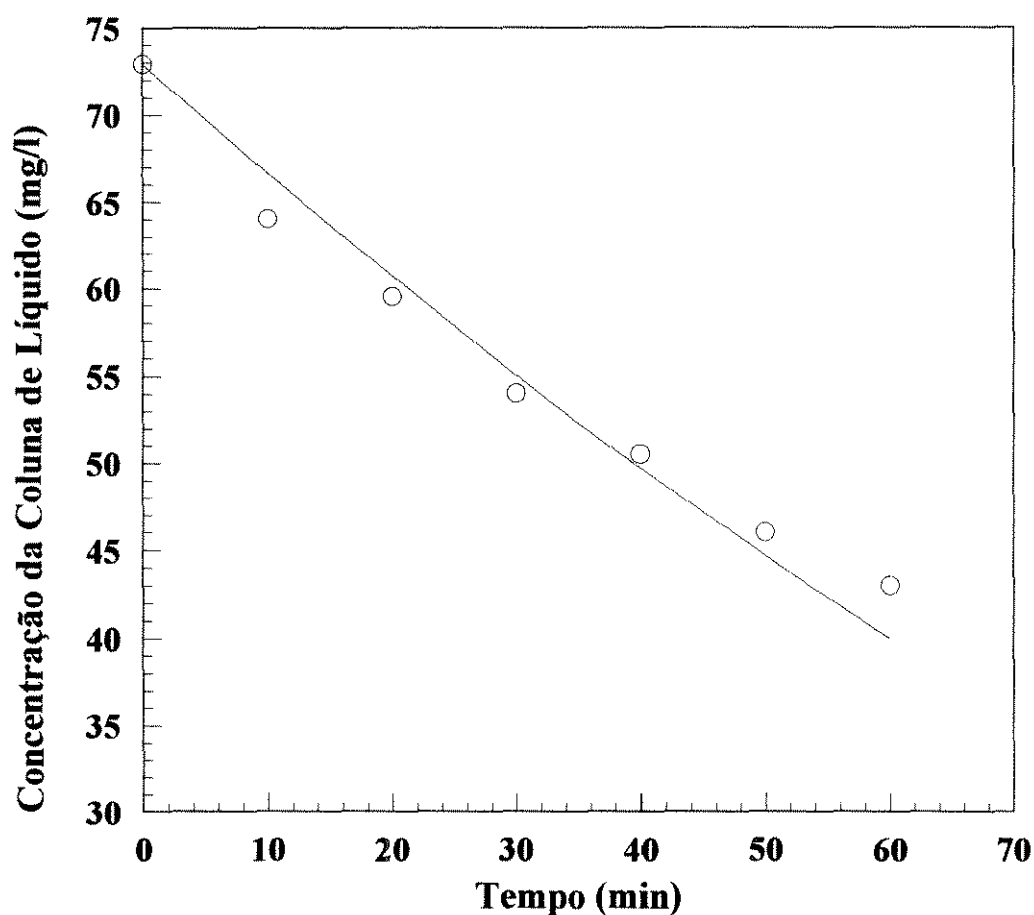


Figura 51 - Comparação entre o modelo para a variação da concentração de tensoativo na coluna de líquido e dados experimentais para o fracionamento com espuma semi-batelada de uma solução de CTAB com concentração inicial de 72,9 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,17 cm/s. Os dados experimentais foram obtidos por Morgan et al. (1992). A linha representa o modelo e os círculos representam os dados experimentais.

a altura da coluna de líquido. Assim, há uma região na qual não ocorre adsorção na superfície das bolhas devido a saturação da interface.

O comportamento da adsorção de CTAB e de BSA na interface gás-líquido pode ser observada na Figura 52 para a simulação do modelo considerando um diâmetro médio para todo o experimento. O valor da concentração de tensoativo na sub-camada (C_s) na saída da coluna de líquido é praticamente igual a concentração de tensoativo no seio do líquido para o CTAB enquanto que este valor é diferente para o caso do fracionamento com espuma de soluções de BSA. Isto ocorre devido ao maior coeficiente de difusão do CTAB (quase 10 vezes maior do que o coeficiente de difusão da proteína) e pelo fato de que o CTAB pode formar somente uma camada de moléculas adsorvidas na interface gás-líquido enquanto que a proteína pode formar várias camadas de adsorção (Graham e Phillips, 1979).

A diminuição da concentração superficial da proteína com o tempo pode ser explicada pela diminuição do tempo de contato entre as bolhas de gás e a solução protéica devido a diminuição da altura da coluna de líquido e pela menor taxa de transferência de massa devido a diminuição dos gradientes de concentração entre o surfatante no seio do líquido e na sub-camada.

3.2. Fracionamento com Espuma Semi-Batelada de uma Mistura de Três Surfatantes

O modelo para o fracionamento semi-batelada com adsorção competitiva na interface gás líquido foi simulado para um sistema contendo inicialmente 0,015 mM dos tensoativos C12E5, C12E8 e C16E8.

Os valores das constantes da isoterma de Langmuir destes tensoativos foi determinada por Hamilton (1989) a partir dos dados de variação da tensão

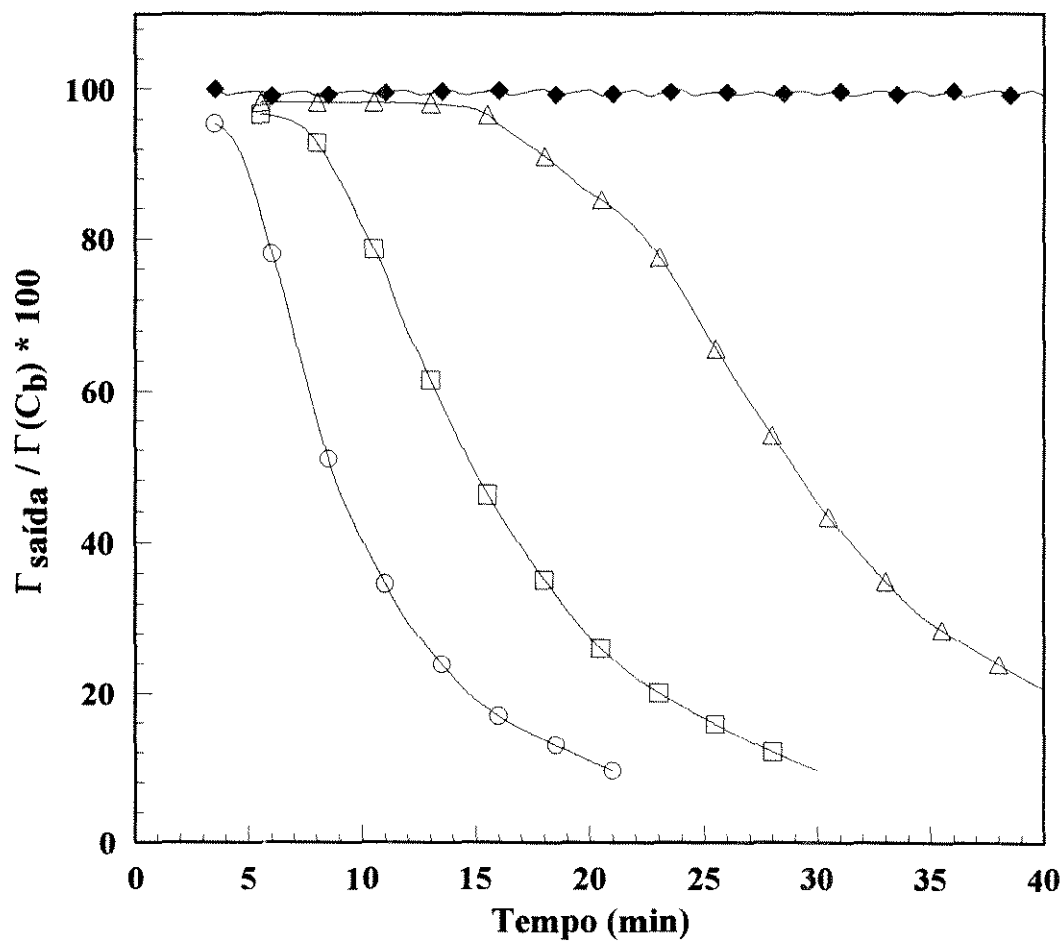


Figura 52 - Equilíbrio de adsorção na coluna de líquido. Os losangos cheios são os dados de CTAB com $V_g = 0,17$ cm/s, os triângulos são os dados de BSA com $V_g = 0,15$ cm/s, os quadrados são os dados de BSA com $V_g = 0,30$ cm/s e os círculos são os dados de BSA com $V_g = 0,45$ cm/s.

superficial e concentração para os surfatantes. Os valores destas constantes são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de Langmuir para os tensoativos C12E5, C12E8 e C16E8. Valores calculados por Hamilton (1989).

Surfatante	$\hat{a}_i$ (m ² /mol)	λ_i (m ² /mol)	K_i^0 (m ³ /mol)
C12E5	2,61x10 ⁵	8,70x10 ⁵	7,25x10 ³
C12E8	3,15x10 ⁵	1,19x10 ⁶	3,32x10 ³
C16E8	3,41x10 ⁵	1,26x10 ⁶	2,34x10 ³

Os valores dos coeficientes volumétricos de transferência de massa para cada tensoativo foram estimados utilizando a correlação de Ozturk et al. (1987) considerando que o diâmetro das bolhas fosse de 1 mm. Os valores dos coeficientes de difusão dos tensoativos foram estimados a partir da correlação de Wilke e Chang (Treybal, 1981).

As Figura 53, 54 e 55 mostram as variações das concentrações dos três tensoativos na coluna de líquido com o tempo, das concentrações superficiais dos três tensoativos na saída da coluna de líquido com o tempo e os perfis axiais das concentrações superficiais dos tensoativos para três valores de tempo, respectivamente.

Os três surfatantes apresentam diferentes características de adsorção na interface gás-líquido. Entre os três tensoativo utilizados na simulação do modelo, o C16E8 é o que apresenta o maior caráter hidrofóbicos devido a sua maior cadeia de hidrocarboneto. Portanto, deve-se esperar que este composto adsorva preferivelmente na superfície das bolhas de gás. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 54 onde o tensoativo que apresenta maior concentração superficial no início da simulação é o C16E8. A taxa de

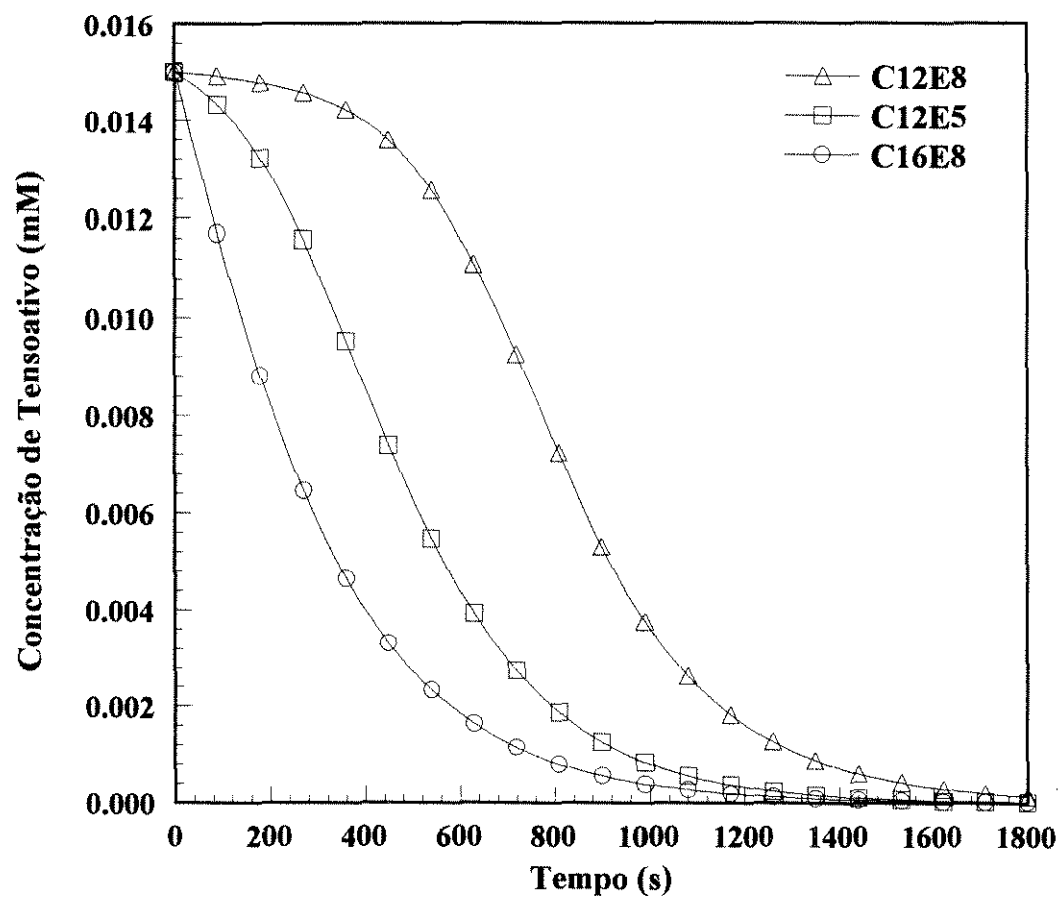


Figura 53 - Variação da concentração dos três tensoativos na coluna de líquido com o tempo.

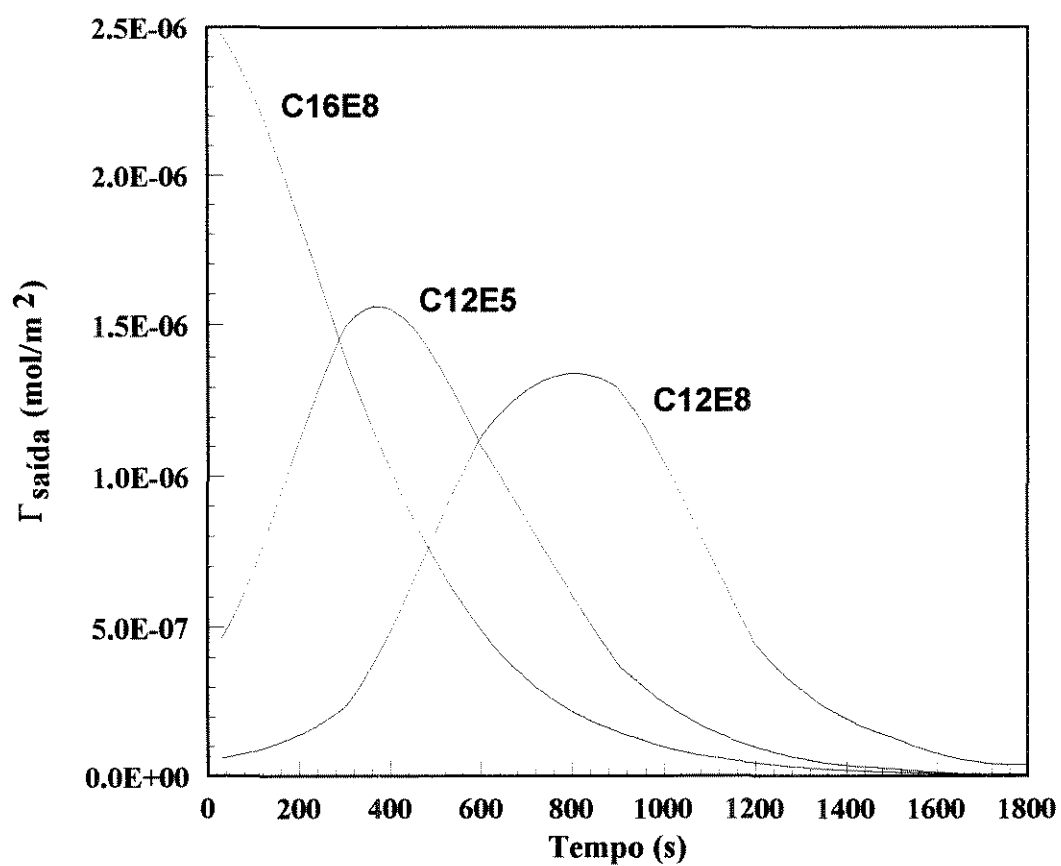


Figura 53 - Variação das concentrações superficiais dos três surfatantes na saída da coluna de líquido.

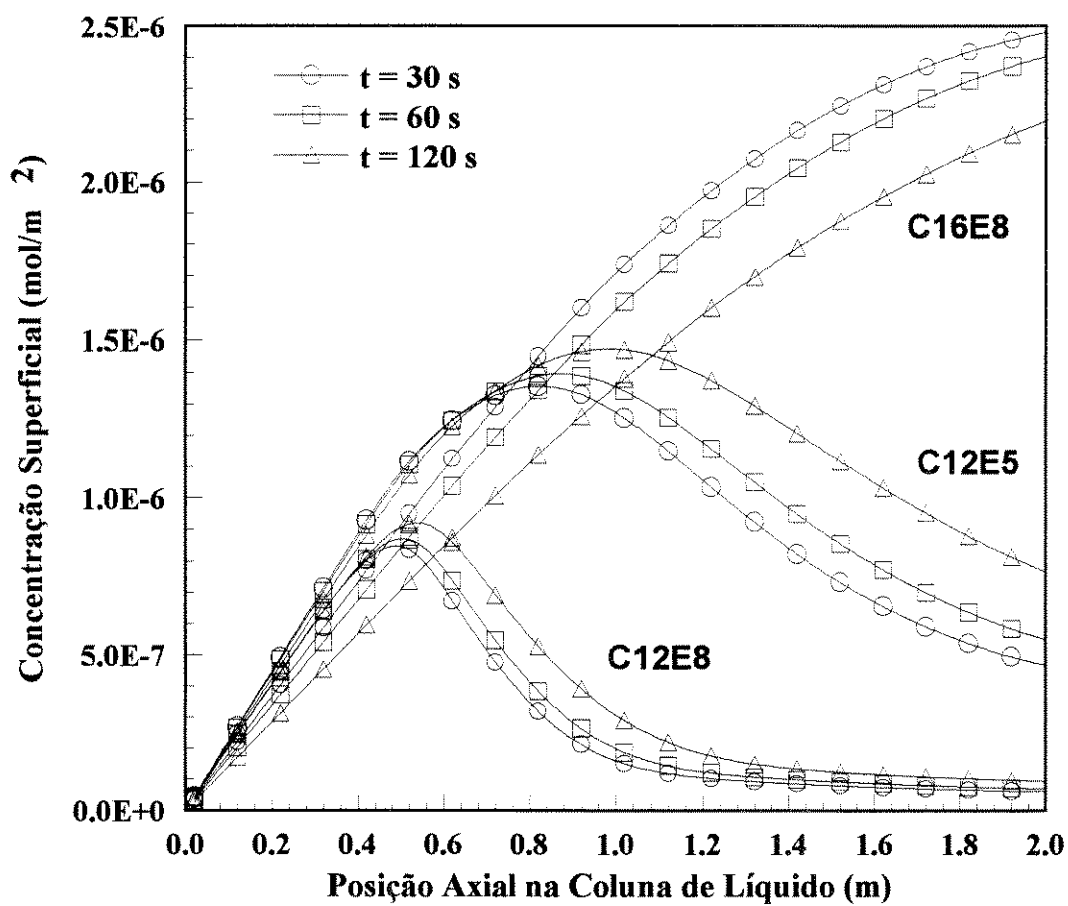


Figura 54 - Perfis axiais das concentrações superficiais dos três tensoativos para três valores de tempo a partir do início do fracionamento com espuma.

decréscimo da concentração de C16E8 na coluna de líquido é mais acentuada do que a dos outros dois tensoativos devido a sua maior concentração superficial, como pode ser observado na Figura 53. A redução na concentração do tensoativo na coluna de líquido resulta em uma menor taxa de transferência de massa do surfatante para a interface, levando a uma redução na sua concentração superficial. A queda na concentração do tensoativo mais hidrofóbico permite a adsorção do surfatante com moderada hidrofobicidade (C12E5). Somente após as concentrações de C16E8 e C12E5 no seio do líquido serem baixas é que ocorre um aumento na concentração superficial do C12E8.

Os perfis axiais das concentrações superficiais dos três surfatantes apresentados na Figura 55 mostram que o efeito da competição dos tensoativos pela interface não é muito pronunciado para o início da coluna de líquido devido a superfície das bolhas não estarem saturadas com os tensoativos. Após a saturação da interface ocorre a troca do tensoativo mais hidrofílico pelos mais hidrofóbico. Entre os três tensoativos, o C12E8 é o que apresenta maior solubilidade no líquido e é o primeiro a ser substituído na interface gás-líquido. Com a ascensão das bolhas de gás pela coluna de líquido ocorre a substituição de parte das moléculas de C12E5 adsorvidas na interface pelas moléculas de C16E8. Com o passar do tempo, as concentrações dos tensoativos no seio do líquido diminuem e por consequência suas concentrações superficiais também diminuem. Para valores de tempo muito elevados, a concentração dos tensoativos no seio do líquido é muito baixa e não ocorre a saturação da interface e portanto não há a competição dos tensoativos pela interface. Para estes valores de tempo, os perfis de concentração superficial são retas com diferentes inclinações.

3.3. Variações da Concentração Superficial do Tensoativo nas Bolhas de Gás Presentes nas Colunas de Líquido e Espuma

A concentração superficial na saída da coluna de líquido e o perfil de concentração superficial na coluna de espuma podem ser obtidos através da simulação das equações apresentadas no Capítulo IV.

Os valores de concentração de proteína na coluna de líquido, da concentração superficial de proteína na saída da coluna de líquido e da concentração de proteína na sub-camada para o fracionamento com espuma de uma solução de albumina do soro bovino a 100 mg/l, com velocidade superficial de 0,1 cm/s, altura da coluna de líquido de 17 cm, altura da coluna de espuma de 4,5 cm, vazão de alimentação de 17,8 ml/min e diâmetro médio das bolhas de 0,8 mm podem ser determinados através da resolução das equações (42) e (65). Os valores obtidos para estas variáveis foram de $4,03 \times 10^{-7}$ g/cm², 349,3 mg/l e 77,9 mg/l, respectivamente. Estes valores podem ser utilizados para se calcular os perfis de concentração de proteína na coluna de espuma. A Figura 56 apresenta os perfis de concentração de proteína na coluna de espuma. Para a obtenção destes perfis considerou-se que o coeficiente volumétrico de transferência de massa na coluna de espuma era uma ordem de grandeza menor do que o coeficiente de transferência de massa na coluna de líquido.

Pode-se observar na Figura 56 que a concentração de proteína nos filmes diminui mais do que a concentração da borda Plateau. Os filmes apresentam espessura muito reduzida e desta forma a quantidade de proteína que adsorve na interface gás-líquido na coluna de espuma causa um grande decréscimo na concentração desta região.

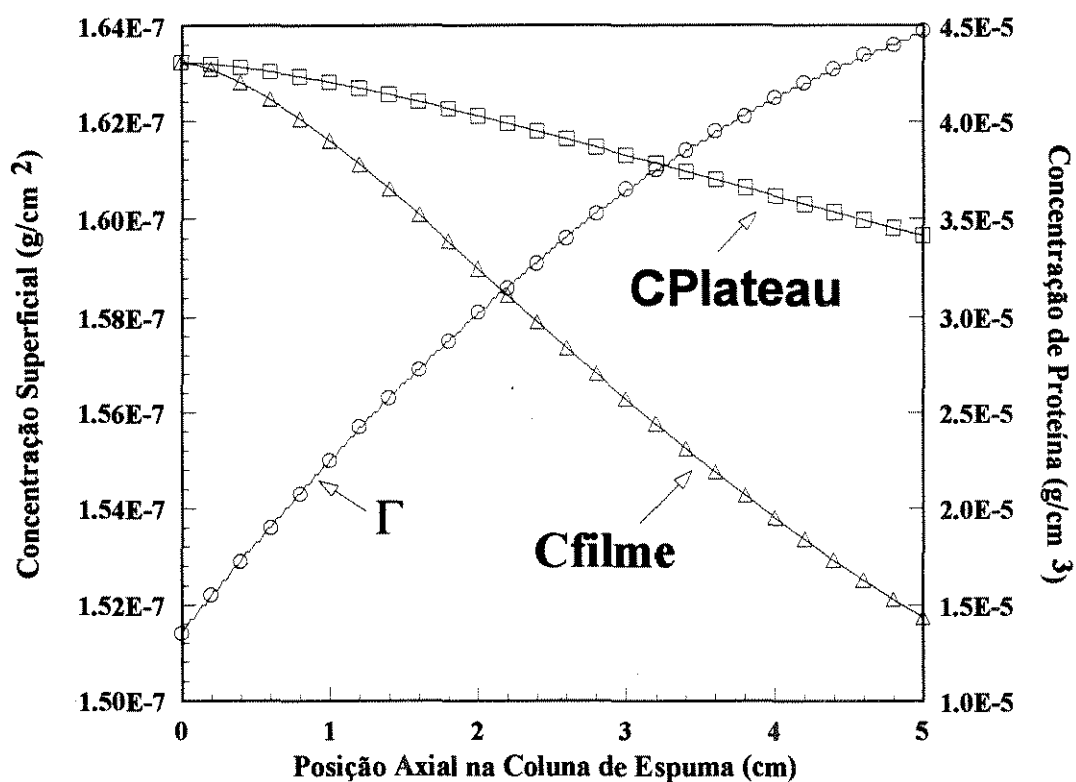


Figura 55 - Perfis simulados de concentração de albumina do soro bovino na coluna de espuma.

No caso simulado não ocorreu o equilíbrio de adsorção na coluna de fracionamento com espuma, uma vez que ocorre variações da concentração superficial com a posição axial na saída da coluna de espuma.

3.4. Modelo para a Drenagem da Espuma Considerando o Número de Bolhas na Coluna de Espuma como Constante

O modelo proposto no Capítulo IV para a drenagem da espuma considerando o número de bolhas constante foi simulado e comparado com os dados experimentais e com o modelo de Brown et al. (1990).

A Figura 57 mostra uma comparação entre os valores de enriquecimento na coluna de fracionamento utilizando os modelos para a drenagem da coluna de espuma considerando o diâmetro das bolhas constante (Brown et al., 1990), o número de bolhas na coluna de espuma como constante e os dados experimentais de Brown et al. (1990) para o fracionamento com espuma contínuo de soluções de albumina do soro bovino com concentração inicial de 500 mg/l e com altura de coluna de espuma de 5 cm. O diâmetro máximo das bolhas no início da coluna de espuma foi de 0,08 cm.

Pode-se observar na Figura 57 que o modelo aqui proposto aproxima-se mais dos valores experimentais do que o modelo de Brown et al. (1990). O aumento na predição do modelo deve-se ao fato de se considerar o aumento do diâmetro do raio das bolhas com a posição axial na coluna de espuma. Um aumento no diâmetro das bolhas favorece o aumento da taxa de drenagem e portanto aumenta o valor do enriquecimento predito. No modelo de número de bolhas por unidade de volume constante, as bolhas de gás irão aumentar o diâmetro para ocupar o espaço deixado pelo líquido que é drenado.

A variação do raio das bolhas com a posição axial para alguns valores de velocidade superficial do gás podem ser observados na Figura 58. Pode-se

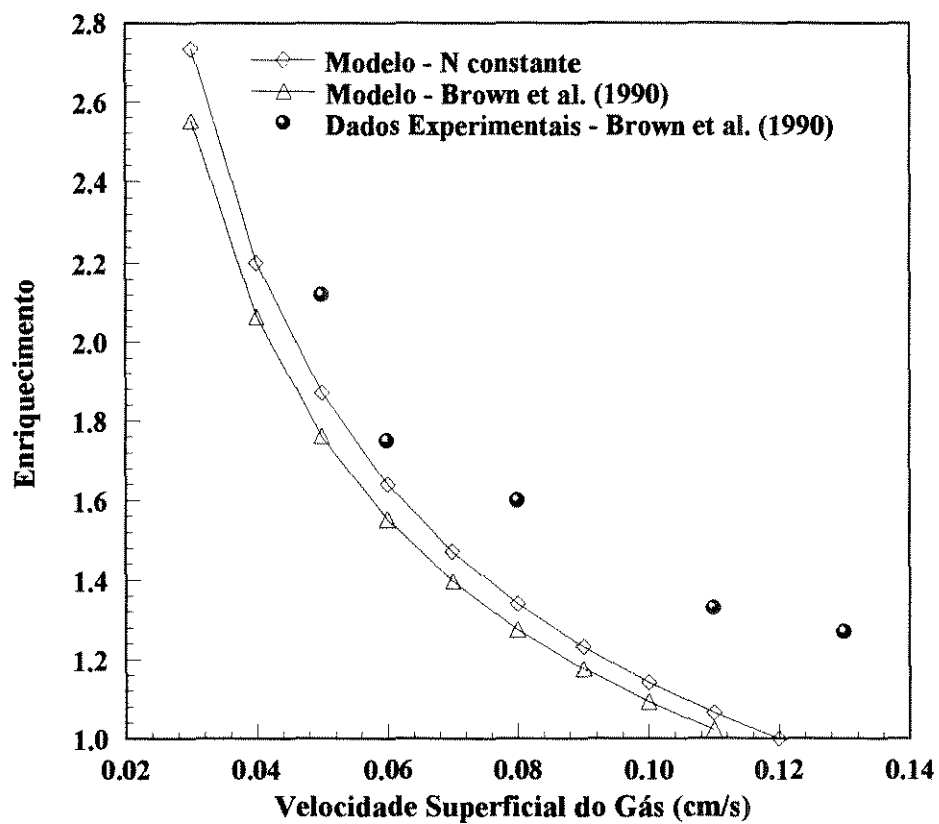


Figura 57 - Comparação entre os valores de enriquecimento obtidos utilizando o modelo de Brown et al. (1990), o modelo considerando o número de bolhas constante e os valores experimentais de Brown et al. (1990).

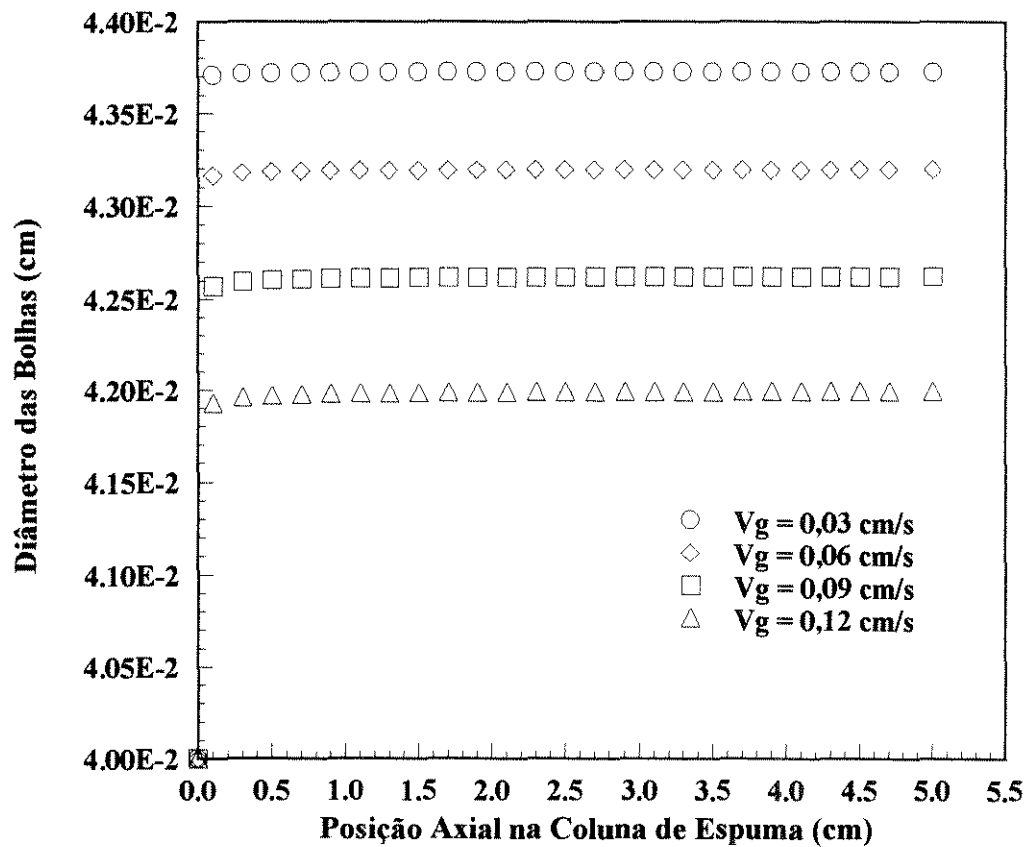


Figura 58 - Simulação da variação do diâmetro das bolhas de gás na coluna de espuma tendo como parâmetro a velocidade superficial do gás.

observar nesta figura que o raio das bolhas aumenta nos primeiros milímetros da coluna de espuma assumindo um valor constante após esta região. O raio das bolhas segue o comportamento da drenagem da coluna de espuma. O aumento do raio das bolhas com a diminuição da velocidade superficial do gás se deve ao maior tempo de residência das bolhas na coluna de espuma.

A fração de líquido no topo da coluna de espuma pode ser obtida pela equação (58). Este líquido está distribuído nos filmes e nas bordas Plateau. A fração de líquido em cada uma destas regiões pode ser obtida por

$$\epsilon_{lf} = \left(\frac{n_f A_f X_f}{n_f A_f X_f + n_p a_p l} \right) \Big|_{Z=H_f} \quad (85)$$

$$\epsilon_{lp} = \left(\frac{n_p a_p l}{n_f A_f X_f + n_p a_p l} \right) \Big|_{Z=H_f} = 1 - \epsilon_{lf} \quad (86)$$

onde ϵ_{lf} e ϵ_{lp} são as frações de líquido presentes nos filmes e nas bordas Plateau na saída da coluna de espuma, respectivamente.

Para se observar a ordem de grandeza destes termos pode-se considerar o fracionamento com espuma de uma solução de BSA com altura de coluna de espuma de 5 cm, concentração de proteína de 500 mg/l e velocidade superficial do gás de 0,12 cm/s. Utilizando o modelo aqui proposto para a determinação da espessura dos filmes e da área das bordas Plateau, os valores de ϵ_{lf} e ϵ_{lp} são iguais a 0,002 e 0,998, respectivamente. A fração de líquido presente nos filmes é muito baixa se comparada com a fração de líquido nas bordas Plateau. Desta forma, a consideração de que a velocidade de afinamento dos filmes é dada pela equação de Reynolds não causa grandes erros na determinação da fração de líquido presente na coluna de espuma.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. Conclusões

No presente trabalho foram analisados vários aspectos relacionados com o fracionamento de tensoativos em colunas de líquido e de espumas. As conclusões serão apresentadas divididas em itens como se segue.

1.1. Fracionamento de Soluções de Albumina de Soro Bovino em Coluna Operando em Semi-Batelada

- Foi possível determinar a distribuição do diâmetro das bolhas de gás presentes na coluna de líquido através da utilização do método fotográfico para experimentos com concentração inicial de proteína de 100 mg/l. Para a concentração inicial de 300 mg/l as bolhas de gás foram muito pequenas, não fornecendo fotografias com boa definição.
- O valor do diâmetro médio de Sauter das bolhas de gás presentes na coluna de líquido aumenta com o aumento da velocidade superficial do gás. O diâmetro médio das bolhas de gás aumenta também com o tempo.
- O volume de líquido removido pela espuma aumenta elevando-se a velocidade superficial do gás e a concentração inicial de proteína.
- A concentração final de proteína na coluna de espuma foi aproximadamente 10 vezes menor do que a concentração inicial.

- A concentração de proteína na espuma foi de 2 a 5 vezes maior que a concentração inicial na coluna de líquido para soluções a 100 mg/l de proteína. Para a concentração inicial de 300 mg/ml, a concentração na espuma foi de 1,3 a 2 vezes maior.
- A introdução da constrição de área na coluna de espuma não resulta aumento na concentração de proteína na espuma.

1.2. Fracionamento de Soluções de Albumina do Soro Bovino em Colunas Operando em Contínuo

- A coluna de fracionamento atinge o estado estacionário após 60 a 90 minutos de operação, sendo que este tempo é dependente da vazão de alimentação e da velocidade superficial do gás.
- O enriquecimento obtido para a coluna alimentada com solução de BSA a 35 mg/l foi igual a 43 vezes a concentração de alimentação. Para os experimentos com concentração de alimentação de 100 mg/l, o enriquecimento variou de 1,5 e 4,8 vezes.
- O enriquecimento aumenta com a diminuição da vazão de alimentação.
- Não há grandes diferenças entre os resultados do fracionamento com espuma para alimentação concorrente e contracorrente com as bolhas de gás.
- A estabilidade do leito de espuma em estado estacionário independe da estabilidade durante o período de transiência.
- A lavagem da coluna de espuma com solução tampão resultou em um pequeno aumento na concentração de proteína na coluna de espuma.

- A utilização do acelerador de drenagem na coluna de espuma aumentou a concentração de proteína na espuma em até 30% se comparado com a operação normal.
- A coluna operando com a introdução da fase gasosa em pulsos produziu espuma com concentração até 25% maior do que a produzida na operação normal.
- A alimentação da solução protéica na coluna de espuma resultou em até 110% de aumento na concentração de proteína produzida pela operação normal.
- O aumento na concentração de proteína na espuma foi mais acentuado para altos valores de velocidade superficial de gás.
- As alturas das colunas de líquido e de espuma apresentaram pouca influência sobre a eficiência do fracionamento.

1.3. Modelagem

- O modelo desenvolvido para a determinação da concentração de tensoativo na coluna de líquido representou satisfatoriamente os dados experimentais do fracionamento com espuma semi-batelada de soluções de BSA. Melhores resultados foram obtidos para o fracionamento de soluções de CTAB.
- A concentração de proteína na subcamada na saída da coluna de líquido não atingiu o valor da concentração da proteína no seio do líquido.
- Os dados experimentais foram qualitativamente representados pelo modelo desenvolvido para a drenagem da coluna de espuma considerando como constante o número de bolhas de gás por unidade de volume da coluna de

espuma. Este modelo representou melhor os dados experimentais do que o modelo original proposto por Brown (1988).

- Foi desenvolvido um modelo matemático para o fracionamento com espuma capaz de prever as concentrações individuais de uma mistura de tensoativos na coluna de líquido.
- Neste trabalho foi apresentado um modelo para a determinação da concentração superficial do tensoativo nas colunas de líquido e de espuma para o fracionamento contínuo.

2. Sugestões

Com o objetivo de se dar continuidade ao trabalho iniciado, os seguintes aspectos poderiam ainda ser avaliados:

- A utilização do fracionamento com espuma para o enriquecimento inicial da solução diluídas de proteínas seguido da precipitação com sal. Pode-se tentar recuperar o precipitado protéico por flotação.
- O enriquecimento do fracionamento com espuma aumenta com a diminuição da concentração de proteína na alimentação. Desta forma, poder-se-ia operar a coluna de fracionamento com o reciclo do produto de fundo para a alimentação, diminuindo-se a concentração de alimentação sem a introdução de uma nova quantidade de líquido.
- A validação do modelo desenvolvido para a determinação da concentração de tensoativos na coluna de líquido poderia ser avaliada utilizando-se o fracionamento com espuma de misturas de tensoativos que tenham adsorção na interface gás líquido representada pela isoterma de Langmuir.

- Adaptar a modelagem da drenagem da coluna de espuma para o caso de fracionamento com espuma semi-batelada no qual se considera a variação da concentração da coluna de líquido com o tempo.
- Determinar novas condições de contorno para a espessura do filme e a área das bordas Plateau no início da coluna de espuma, uma vez que as condições propostas por Brown (1988) predizem raios da borda Plateau negativos para altos valores de velocidade superficial do gás.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adamson, A.W. - *Physical Chemistry of Surface* - John Wiley & Sons, Inc., 5ª edição, 1990.
2. Ahmad, S.I. - *Laws of Foam Formation and Foam Fractionation. I. The Effect of Different Operating Parameters on the Foam Fractionation of Albumin from a Solution Containing Organic and Inorganic Materials* - Separation Science, Vol. 10, No. 6, p. 673-688, 1975a.
3. Ahmad, S.I. - *Laws of Foam Formation and Foam Fractionation. II. The Influence of Different Association Conditions on Surfactants, Glycerides, Sugar, and Salts on the Foam Fractionation of Albumin* - Separation Science, Vol. 10, No. 6, p. 689-700, 1975b.
4. Ahmed, M. e Dickinson, E. - *Effects of Ethanol on the Foaming of Aqueous Protein Solutions* - Colloids and Surfaces, Vol. 47, p. 353-365, 1990.
5. Akita, K. e Yoshida, F. - *Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns* - Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol. 12, No. 1, p. 76-80, 1973.
6. Akita, K. - *Effect of the Electrolyte on the Mass Transfer Characteristics of a Bubble Column* - International Chemical Engineering, Vol. 29, No.1, p. 127-135, 1989.

7. Assink, R.A.; Caprihan, A. e Fukushima, E. - *Density Profiles of a Draining Foam by Nuclear Magnetic Resonance Imaging* - AIChE Journal, Vol. 34, No. 12, p. 2077-2079, 1988.
8. Aubert, J.H.; Kraynik, A.M. e Rand, P.B. - *Aqueous Foams* - Scientific American, p. 74-82, Maio, 1986.
9. Bahr, K.H., Weisser, H. e Schügerl, K. - *Investigation of Proteins Excreted by the Yeast Hansenula Polymorpha and Their Influence on Broth Foaminess and Cell Recovery by Flotation* - Enzyme Microb. Technol., Vol. 13, p. 747-754, 1991.
10. Bahr, K.H. e Schügerl, K. - *Recovery of Yeast from Cultivation Medium by Continuous Flotation and Its Dependence on Cultivation Conditions* - Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 1, p. 11-20, 1992.
11. Banerjee, R.; Agnihotri, R. e Bhattacharyya, B.C. - *Purification of Alkaline Protease of Rhizopus Oryzae by Foam Fractionation* - Bioprocess Engineering, Vol. 9, p. 245-248, 1993.
12. Bhattacharya, P.; Ghosal, S.K. e Sen, K. - *Effect of Physicochemical Parameters on the Separation of Proteins from Human Placental Extract by Using a Continuous Foam Fractionation Column* - Separation Science and Technology, Vol. 26, No. 10/11, p. 1279-1293, 1991.
13. Bhattacharya, P.; Ghosal, S.K. e Sen, K. - *Column Design Parameters for Foam Fractionating Human Placental Extract* - Separation Science and Technology, Vol. 29, No. 7, p. 855-865, 1994.
14. Bisperink, C.G.J.; Rotelap, A.D. e Prins, A. - *Bubble-Size Distribution in Foams* - Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 38, p. 13-32, 1992.
15. Bradford, M.M. - *A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding* - Analytical Biochemistry, Vol. 72, p. 248-254, 1976.

16. Britten, M. e Lavoite, L. - *Foaming Properties of Proteins as Affected by Concentration* - Journal of Food Science, Vol. 57, No. 5, p. 1219-1222, 1992.
17. Brown, L. - *Performance of a Novel Foam Fractionation Column for the Recovery of Proteins from Dilute Waste Effluents* - Tese de Mestrado, Purdue University, West, 1988.
18. Brown, L.; Narsimhan, G. e Wankat, P.C. - *Foam Fractionation of Globular Proteins* - Biotechnology and Bioengineering, Vol. 36, p. 947-959, 1990.
19. Carleson, T.E. - *Foam Separation of Cells and Enzymes from Fermentation Broth* - AIChE Meeting, San Francisco, 1984.
20. Chang, J.S. e Harvel, G.D. - *Determination of Gas-Liquid Bubble Column Instantaneous Interfacial Area and Void Fraction by a Real-Time Neutron Radiography Method* - Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 13/14, p. 3639-3646, 1992.
21. Charm, S.E.; Morningstar, J.; Matteo, C.C. e Paltiel, B. - *The Separation and Purification of Enzymes through Foaming* - Analytical Biochemistry, Vol. 15, p. 498-508, 1966.
22. Charm, S.E. - *Adsorptive Bubble Separation Techniques*. Editado por R. Lemlich, Academic Press, capítulo 9, p. 157-174, 1972.
23. Chen, S.; Timmons, M.B.; Aneshansley, D.J. e Bisogni Jr., J.J - *Bubble Size Distribution in Bubble Column Applied to Aquaculture Systems* - Aquacultural Engineering, Vol. 11, p. 267-280, 1992.
24. Chen, S.; Timmons, M.B.; Bisogni Jr., J.J e Aneshansley, D.J. - *Modeling Surfactant Removal in Foam Fractionation : II - Experimental Investigations* - Aquacultural Engineering, Vol. 13, p. 183-200, 1994.

25. Cho, J.S. e Wakao, N. - *Determination of Liquid-Side and Gas-Side Volumetric Mass Transfer Coefficients in A Bubble Column* - Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 21, No. 6, p. 576-581, 1988.
26. Daly, J.G.; Patel, S.A. e Bukur, D.B. - *Measurement of Gas Holdups and Sauter Mean Bubble Diameters in Bubble Columns Reactors by Dynamic Gas Disengagement Method* - Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 13/14, p. 3647-3654, 1992.
27. Deckwer, W.D. e Schumpe, A. - *Improved Tools for Bubble Column Reactor Design and Scale-Up* - Chemical Engineering Science - Vol. 48, No. 5, p. 889-911, 1993.
28. Desai, D. e Kumar, R. - *Flow Through a Plateau Border of Cellular Foam* - Chemical Engineering Science, Vol. 37, No. 9, p. 1370-1382, 1982.
29. Desai, D. e Kumar, R. - *Liquid Holdup in Semi-Batch Cellular Foams* - Chemical Engineering Science, Vol. 38, No. 9, p. 1525-1534, 1983.
30. DeSouza, A.H.; Tanner, R.D. e Effler Jr., W.T. - *The Effect of pH and Gas Composition on the Bubble Fractionation of Proteins* - Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 28/29, p. 655-666, 1991.
31. Dobby, G.S., Yianatos, J.B. e Finch, J.A. - *Estimation of Bubble Diameter in Flotation Columns from Drift Flux Analysis* - Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 27, No. 2, p. 85-90, 1988.
32. Douillard, R. e Lefebvre, J. - *Adsorption of Proteins at the Gas-Liquid Interface: Models for Concentration and Pressure Isotherms* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 139, No. 2, p. 488-499, 1990.
33. Douillard, R.; Lefebvre, J. e Tran, V. - *Applicability of Gibb's Law to Protein Adsorption Isotherms* - Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 78, p. 78-86, 1993.

34. Elizalde, B.E.; Giaccaglia, D.; Pilosof, A.M.R. e Bartholomai, G.B. - *Kinetics of Liquid Drainage from Protein-Stabilized Foams* - Journal of Food Science, Vol. 56, No. 1, p. 24-26, 1991.
35. Farfan, J.A. - *Química de Proteínas Aplicada à Ciência e Tecnologia de Alimentos* - editora da Unicamp, Campinas, 1990.
36. Gehle, R.D. e Schügerl, K. - *Penicillin Recovery from Aqueous Solutions by Continuous Foam Flotation* - Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 19, p. 373-375, 1984a.
37. Gehle, R.D. e Schügerl, K. - *Protein Recovery by Continuous Flotation* - Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 20, p. 133-138, 1984b.
38. Graham, D.E. e Phillips, M.C. - *Proteins at Liquid Interfaces. I. Adsorption Isotherms* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 70, No. 3, p. 403-414, 1979.
39. Graham, D.E. e Phillips, M.C. - *Proteins at Liquid Interfaces. II. Kinetics of Adsorption and Surface Denaturation* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 70, No. 3, p. 415-426, 1979.
40. Graham, D.E. e Phillips, M.C. - *Proteins at Liquid Interfaces. III. Molecular Structures of Adsorbed Films* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 70, No. 3, p. 427-439, 1979.
41. Guillerme, C.; Loisel, W.; Bertrand, D. e Popineau, Y. - *Study of Foam Stability by Video Image Analysis: Relationship with the Quantity of Liquid in the Foams* - Journal of Texture Studies, Vol. 24, p. 287-302, 1993.
42. Gururaj, M.; Kumar, R. e Gandhi, K.S. - *A Network Model of Static Foam Drainage* - Langmuir, Vol. 11, No. 4, p. 1381-1391, 1995.
43. Guzman, R.Z.; Carbonell, R.G. e Kilpatrick, P.K. - *The Adsorption of Proteins to Gas-Liquid Interfaces* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 114, No. 2, p. 536-547, 1986.

44. Haas, P.A. e Johnson, H.F. - *A Model and Experimental Results for Drainage of Solution Between Foam Bubbles* - I&EC Fundamentals, Vol. 6, No. 2, p. 225-233, 1967.
45. Halling, P.J. - *Protein-Stabilized Foams and Emulsions* - CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition, Vol. 15, No. 2, p. 155- 203, 1981.
46. Hamilton, M.C. - *Competitive Adsorption of Ethoxylated Alcohol Surfactants to Air-Water Interfaces* - Tese de Mestrado, North Carolina State University, Raleigh, 1989.
47. Hartland, S. e Barber, A.D. - *A model for Cellular Foam* - Trans. Inst. Chem. Eng., vol. 52, p. 43-52 , 1974.
48. Hartland, S.; Bourne, J.R. e Ramaswami, S. - *A Study of Disproportion Effects in Semi-Batch Foams - Comparison Between Experiment and Theory* - Chemical Engineering Science, Vol. 48, No. 9, p. 1723-1733, 1993.
49. Hikita, H.; Asai, S.; Tanigawa, K.; Segawa, K. e Kitao, M. - *The Volumetric Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns* - The Chemical Engineering Journal, Vol. 22, p. 61-59, 1981.
50. Hunter, J.R.; Kilpatrick, P.K. e Carbonell, R.G. - *Lysozyme Adsorption at the Air/Water Interface* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 137, No. 2, p. 462-481, 1990.
51. Hunter, J.R.; Carbonell, R.G. e Kilpatrick, P.K. - *Coadsorption and Exchange of Lysozyme/ β -Casein Mixtures at the Air/Water Interface* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 143, No. 1, p. 37-53, 1991.
52. Husband, D.L.; Masliyah, J.H. e Gray, M.R. - *Cell and Surfactant Separation by Column Flotation* - The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 72, p. 840-847, 1994.
53. Ivanov, I.B.; Dimitrov, D.S.; Somasundaran, P. e Jain, R.K. - *Thinning of Films with Deformable Surfaces: Diffusion-Controlled Surfactant*

- Transfer* - Chemical Engineering Science, Vol. 40, No. 1, p. 137-150, 1985.
54. Jeelani, S.A.K. e Hartland, S. - *Effect of Interfacial Mobility on Thin Film Drainage* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 164, p. 296-308, 1994.
55. Joye, J.L.; Miller, C.A. e Hirasaki, G.J. - *Dimple Formation and Behavior During Axisymmetrical Foam Film Drainage* - Langmuir, Vol. 8, No. 12, p. 3083-3092, 1992.
56. Joye, J.L.; Hirasaki, G.J. e Miller, C.A. - *Asymmetric Drainage in Foam Films* - Langmuir, Vol. 10, No. 9, p. 3174-3179, 1994.
57. Kawase, Y.; Halard, B. e Moo-Young, M. - *Theoretical Prediction of Volumetric Mass Transfer Coefficients in Bubble Columns for Newtonian and Non-Newtonian Fluids* - Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 7, p. 1609-1616, 1987.
58. Khachatryan, M.A. e Zakharchenko, V.N. - *Properties of Foams Based on Biological Fluids* - Colloid Journal of the URSS, Vol. 50, No. 6, p. 1047-1050, 1989.
59. Khaskova, T.N. e Kruglyakov, P.M. - *Study of Carry-Over of Liquid with Foam During Surface Concentration of Surfactants and Purification of Waste Waters* - Colloid Journal of the URSS, Vol. 51, No. 2, p. 278-284, 1989.
60. Khristov, K.; Ekserova, D. e Kruglyakov, P.M. - *Influence of Film Type on Foam Stability* - Colloid Journal of the URSS, Vol. 43, No. 1, p. 80-84, 1981.
61. Khristov, K.; Ekserova, D. e Kruglyakov, P.M. - *Features of Establishment of High Capillary Pressure in Foam* - Colloid Journal of the URSS, Vol. 50, No. 4, p. 657-662, 1988.

62. Khristov, K. e Exerowa, D. - *Influence of Foam Film Type on the Foam Drainage Process* - Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects - Vol. 94, p. 303-309, 1995.
63. Kumar, A.; Degaleesan, T.E.; Laddha, G.S. e Hoelscher, H.E. - *Bubble Swarm Characteristics in Bubble Columns* - The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 54, p. 503-508, 1976.
64. Lalchev, Z.D.R. e Exerowa, D. - *Concentration of Proteins by Foaming* - Biotechnology and Bioengineering, Vol. 23, p. 669-676, 1981.
65. Lee, J. e Maa, J.R. - *Separation of a Surface Active Solute by Foam Fractionation* - International Communications in Heat and Mass Transfer, Vol. 13, No. 4, p. 465-473, 1986.
66. Lemlich, R. - *Adsorptive Bubble Separation Techniques*. Editado por R. Lemlich, Academic Press, capítulo 1, p. 1-5, 1972.
67. Lemlich, R. - *Prediction of Changes in Bubble Size Distribution Due to Interbubble Gas Diffusion in Foam* - Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 17, No. 2, p. 89-93, 1978.
68. Leonard, R.A. e Lemlich, R. - *A Study of Interstitial Liquid Flow in Foam. Part I. Theoretical Model and Application to Foam Fractionation* - AIChE Journal, Vol. 11, No. 1, p. 18-25, 1965.
69. London, Morris; Cohen, M. e Hudson, P.B. - *Some General Characteristics of Enzyme Foam Fractionation* - Biochimica et Biophysica Acta, Vol. 13, p. 111-120, 1954.
70. Malhotra, A.K. e Wasan, D.T. - *Effect of Film Size on Drainage of Foam and Emulsion Films* - AIChE Journal, Vol. 33, No. 9, p.1533-1541, 1987.
71. Malysa, K.; Miller, R. e Lunkenheimer, K. - *Relationship Between Foam Stability and Surface Elasticity Forces: Fatty Acid Solutions* - Colloids and Surfaces, Vol. 53, p. 47-62, 1991.

72. Manev, E.D.; Sazdanova, S.V. e Wasan, D.T. - *Emulsion and Foam Stability: The Effect of Film Size on Film Drainage* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 97, No. 2, p. 591-594, 1984.
73. McCarthy, K.L. e Heil, J.R. - *Internal Liquid Flow During Foam Drainage: Comparison of Theory and Experiment* - AIChE Symposium Series, No. 277, Vol. 86, 1992.
74. di Meglio, J.M. e Baglioni, P. - *Local Dynamics of Foam Drainage Investigated by ESR* - J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 6, p. A375-A380, 1994.
75. Miles, G.D.; Shedlovsky, L. e Ross, J. - *Foam Drainage* - Journal of Physical Chemistry, Vol. 49, p. 93- , 1945.
76. Miranda, E.A. e Berglund, K.A. - *The Use of Column Flotation in the Downstream Processing of Fermentation Products: Recovery of Genetically Engineered α -Amylase* - AIChE Meeting, Los Angeles, 1991.
77. Mohan, S.B. e Lyddiatt, A. - *Protein Separation by Differential Drainage from Foam* - Biotechnology and Bioengineering, Vol. 44, p. 1261-1264, 1994.
78. Montero, G.A., Kirschner, T.F. e Tanner, R.D. - *Bubble and Foam Concentration of Cellulase* - Symp. on Biotechnology for Fuel and Chemicals, Gatlinburg, 1992.
79. Morgan, J.D.; Napper, D.H.; Warr, G.G. e Nicol, S.K. - *Kinetics of Recovery of Hexadecyltrimethylammonium Bromide by Flotation* - Langmuir, Vol. 8, No. 3, p. 2124-2129, 1992.
80. Narsimhan, G. e Ruckenstein, E. - *Hydrodynamics, Enrichment, and Collapse in Foams* - Vol. 2, No. 4, p. 230-238, 1986a.
81. Narsimhan, G. e Ruckenstein, E. - *Effect of Bubble Size Distribution on the Enrichment and Collapse in Foams* - Langmuir, Vol. 2, No. 4, p. 494-508, 1986b.

82. Ostermaier, K. e Dobias, B. - *The Separation of Proteins from Their Mixtures Using Flotation* - Colloids and Surfaces, Vol. 14, p. 199-208, 1985.
83. Ozturk, S.S., Schumpe, A. e Deckwer, W.D. - *Organic Liquids in a Bubble Column: Holdups and Mass Transfer Coefficients* - AIChE Journal, Vol. 33, No. 9, p. 1473-1480, 1987.
84. Parthasarathy, S.; Das, T.R.; Kumar, R. e Gopalakrishnan, K.S. - *Foam Separation of Microbial Cells* - Biotechnology and Bioengineering, Vol. 32, p. 174-183, 1988.
85. Pradhan, M.S. e Khilar, K.C. - *Stability of Aqueous Foams with Polymer Additives* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 168, p. 333-338, 1994.
86. Press, W.H.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T. e Flannery, B.P. - *Numerical Recipes in Fortran, The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 2ª Edição, 1992.
87. Radoev, B.P.; Scheludko, A.D. e Manev, E.D. - *Critical Thickness of Thin Liquid Films: Theory and Experiment* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 95, No. 1, p. 254-265, 1983.
88. Ramaswami, S.; Hartland, S. e Bourne, J.R. - *A Study of Disproportion Effects in Semi-Batch Foams - I. Simulation of Evolution of Bubble Size Distribution* - Chemical Engineering Science - Vol. 48, No. 9, p. 1709-1721, 1993.
89. Rand, P.B. e Kraynik, A.M. - *Drainage of Aqueous Foams: Generation-Pressure and Cell-Size Effects* - Society of Petroleum Engineers Journal, p. 152-154, 1983.
90. Reynolds, O. - *On the Theory of Lubrification and Its Application to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental*

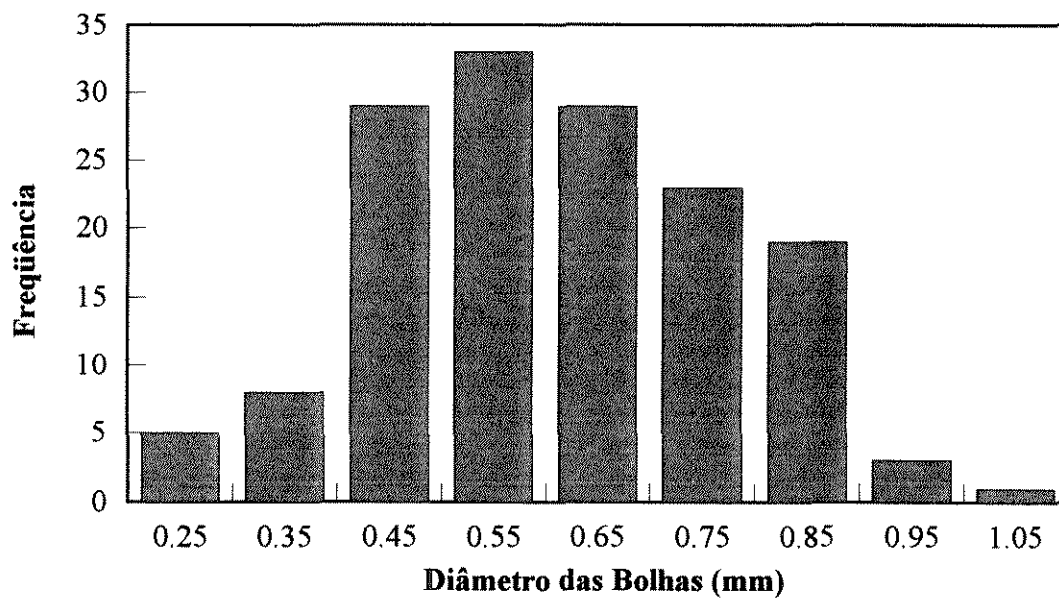
- Determination of the Viscosity of Olive Oil* - Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A177, p. 157-213, 1886.
91. Rubin, E.; LaMantia, C.R. e Gaden Jr., E.L. - *Properties of Dynamic Foam Columns* - Chemical Engineering Science, Vol. 22, p. 1117-1125, 1967.
92. Sarma, D.S.H.S.R. e Khilar, K.C. - *Effects of Initial Gas Volume Fraction on Stability of Aqueous Air Foams* - Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 27, No. 5, p. 892-894, 1988.
93. Sartar, P.; Bhattacharya, P.; Mukherjea, R.N. e Mukherjea, M. - *Isolation and Purification of Protease from Human Placental by Foam Fractionation* - Biotechnology and Bioengineering, Vol. 29, p. 934-940, 1987.
94. Schumpe, A. e Grund, A. - *The Gas Disengagement Technique for Studying Gas Holdup Structure in Bubble Columns* - Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 64, p. 891-896, 1986.
95. Schnepf, R.W. e Gaden Jr., E.L. - *Foam Fractionation of Proteins: Concentration of Aqueous Solutions of Bovine Serum Albumin* - Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering, Vol. 1, No. 1, p. 1-8, 1959.
96. Sebba, F. - *Foams, Biliquid Foams: Aphrons*. Wiley, 1987.
97. Sharma, A. e Ruckenstein, E. - *Stability, Critical Thickness, and the Time of Rupture of Thinning Foam and Emulsion Films* - Langmuir, Vol. 3, No. 5, p. 760-768, 1987.
98. Sharma, A. e Ruckenstein, E. - *Effects of Surfactants on Wave-Induced Drainage of Foam and Emulsion Films* - Colloid & Polymer Science, Vol. 266, p. 60-69, 1988.

99. Thomas, A. e Winkler, M.A. - *Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology*, Editado por A. Wiseman, John Wiley and Sons, capítulo 3, p. 43-71, 1977.
100. Treybal, R.E. - *Mass Transfer Operations* - McGraw-Hill, 3ª edição, 1981.
101. Tybussek, R.; Linz, F.; Schügerl, K.; Moses, N.; Léonard, A.J. e Rouxhet, P.G. - *Comparison of the Continuous Flotation Performances of Saccharomyces Cerevisiae LBG H620 and DSM 2155 Strains* - Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 41, p. 13-22, 1994.
102. Tyn, M.T. e Gusek, T.W. - *Prediction of Diffusion Coefficients of Proteins* - Biotechnology and Bioengineering, Vol. 35, p. 327-338, 1990.
103. Uchida, S.; Tsuyutani, S. e Seno, T. - *Flow Regimes and Mass Transfer in Counter-Current Bubble Columns* - The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 67, p. 866-869, 1989.
104. Uraizee, F. E Narsimhan, G. - *Foam Fractionation of Proteins and Enzymes: I. Applications* - Enzyme Microb. Technol., Vol. 12, p. 232-233, 1990.
105. Uraizee, F. e Narsimhan, G. - *Effect of Coalescence on the Performance of a Continuous Foam Fractionation Column* - Separation Science and Technology, Vol. 27, No. 7, p. 937-953, 1992.
106. Ward, A.F.H. e Tordai, L. - *Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions. I. The Role of Diffusion in Time-Effects* - The Journal of Chemical Physics, Vol. 14, No. 7, p. 453-461, 1946.
107. Wasan, D.T.; Nikolov, A.D.; Lobo, L.A.; Koczó, K. e Edwards, D.A. - *Foams, Thin Films and Surface Rheological Properties* - Progress in Surface Science, Vol. 39, p. 119-154, 1992.

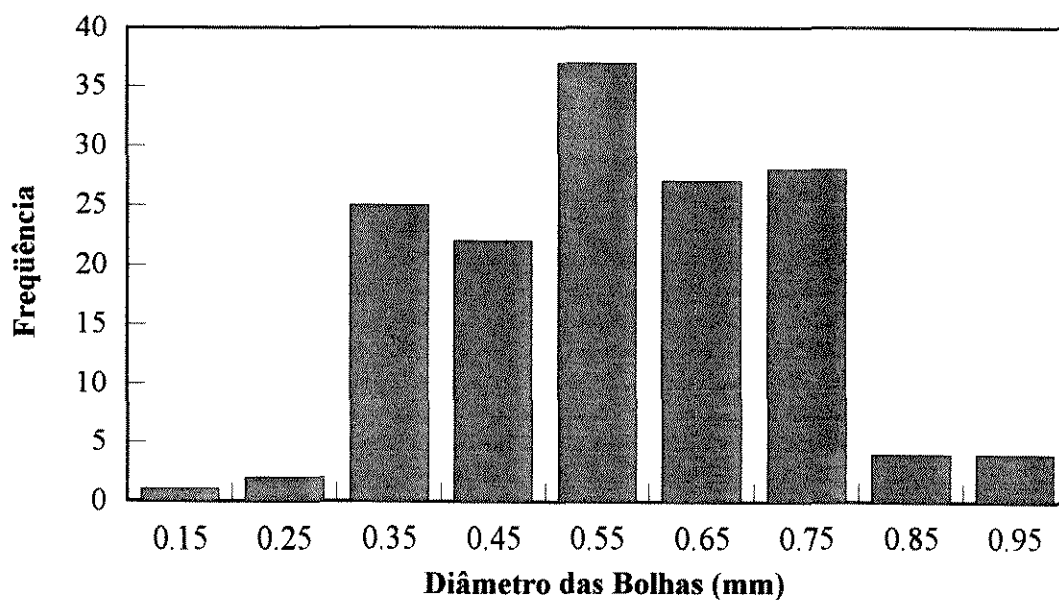
108. Weaire, D. e Phelan, R. - *A Counter-Example to Kelvin's Conjecture on Minimal Surface* - Philosophical Magazine Letters, Vol. 69, No. 2, p. 107-110, 1994.
109. Weaire, D.; Findlay, S. Verbist, G. - *Measurement of Foam Drainage Using AC Conductivity* - J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 7, p. L217-L222, 1995.
110. Weeks, N.C.; Timmons, M.B. e Chen, S. - *Feasibility of Using Foam Fractionation for the Removal of Dissolved and Suspended Solids from Fish Culture Water* - Aquacultural Engineering, Vol. 11, p. 251-265, 1992.
111. Weijenberg, D.C.; Mulder, J.J.; Drinkenburg, A.A.H. e Stermerding, S. - *The Recovery of Protein from Potato Juice Waste Water by Foam Separation* - Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 17, No. 2, p. 209-213, 1978.
112. Xu, M. e Finch, J.A. - *Simplification of Bubble Size Estimation in a Bubble Swarm* - Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 140, No. 1, p. 298-299, 1991.
113. Yarmush, D.M.; Murphy, R.M.; Colton, C.K.; Fisch, M. e Yarmush, M.L. - *Quasi-Elastic Light Scattering of Antigen-Antibody Complexes* - Molecular Immunology, Vol. 25, No. 1, p. 17-32, 1988.
114. Yu, M.A. e Damodaran, S. - *Kinetics of Destabilization of Soy Protein Foams* - J. Agric. Food Chem., Vol. 39, p. 1563-1567, 1991.
115. Zakharchenko, V.N.; Khachatryan, M.A. e Karpov, F.F. - *Study of the Properties of Biological Plasma Foams with Partial Replacement by Biological Polymers* - Colloid Journal of the URSS - Vol. 51, No. 5, p. 867-871, 1990.
116. Zlokarnik, M. - *Trends and Needs in Bioprocess Engineering* - Chemical Engineering Progress, p. 62-67, 1990.

APÊNDICE A1

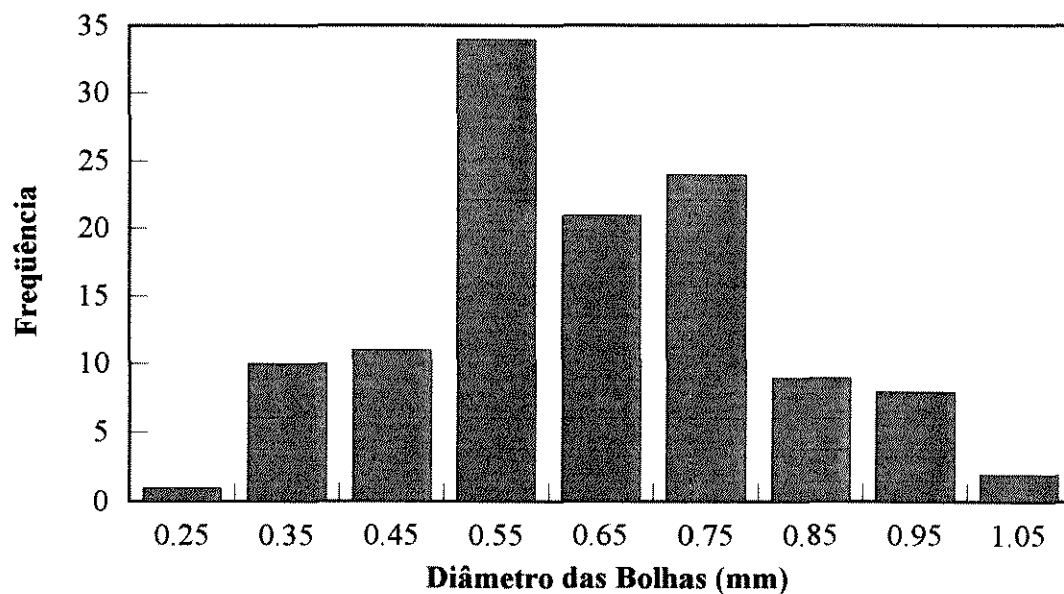
DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DAS BOLHAS



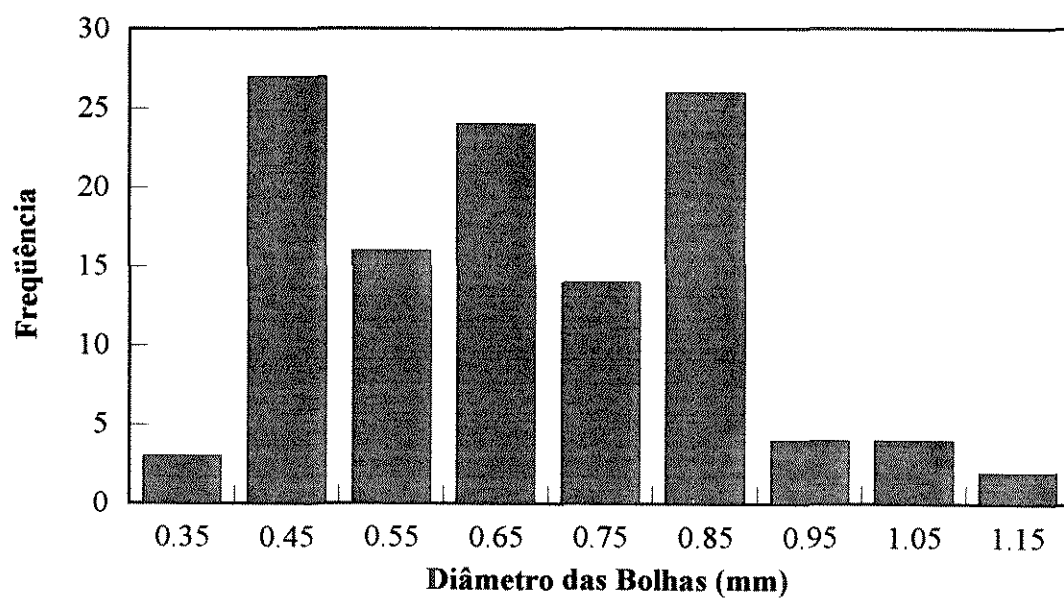
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 0 \text{ min}$



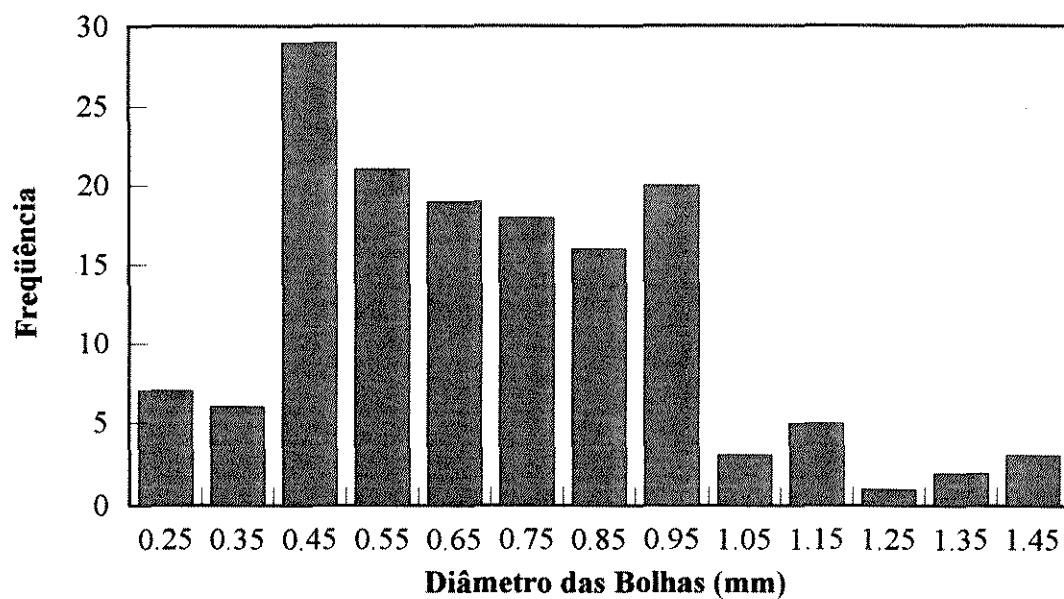
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 5 \text{ min}$



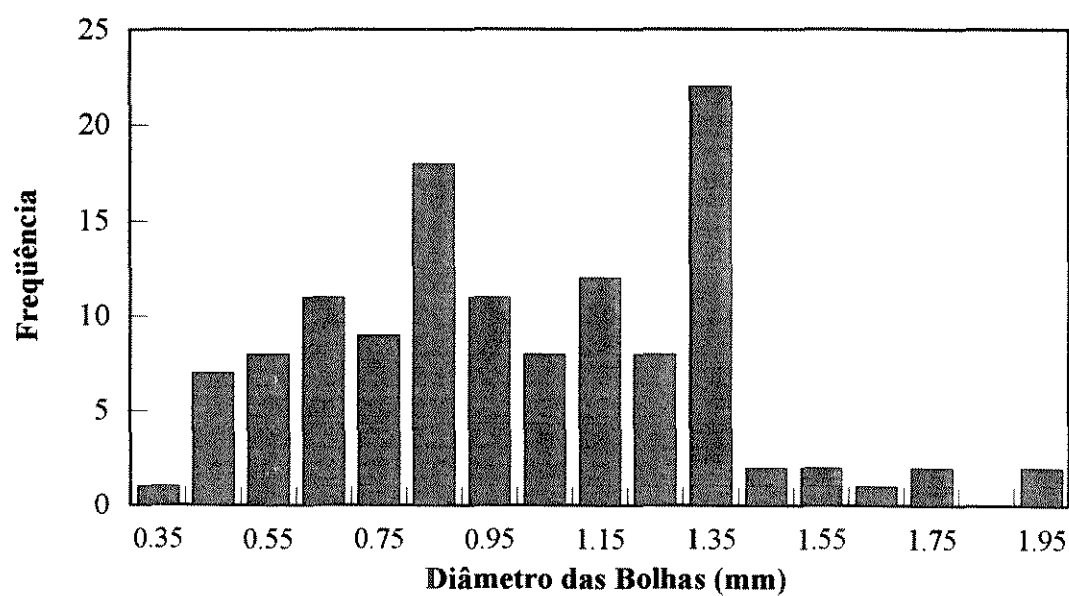
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 10 \text{ min}$



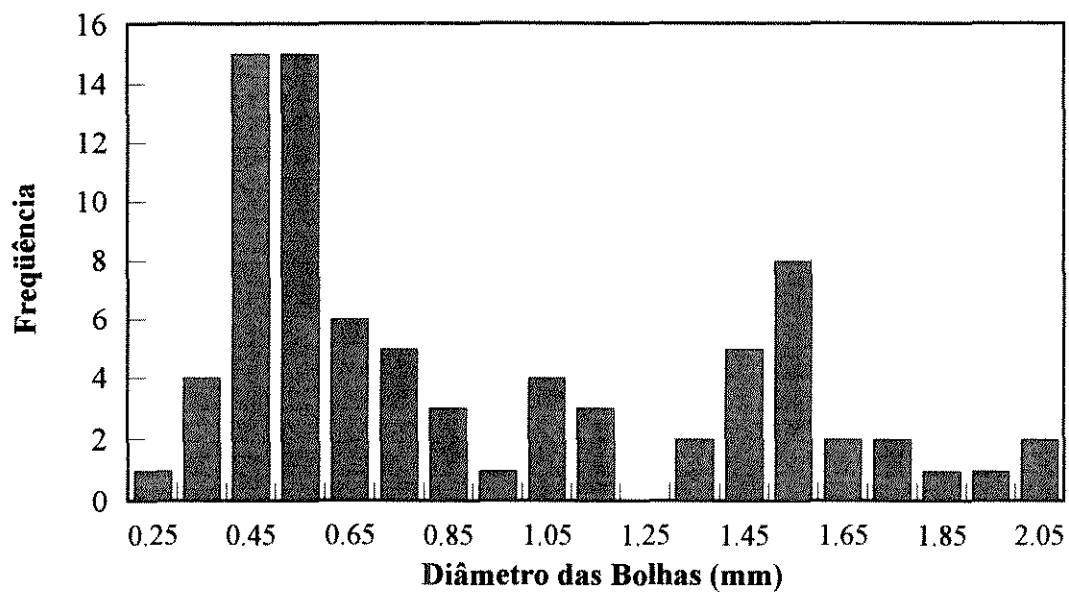
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 15 \text{ min}$



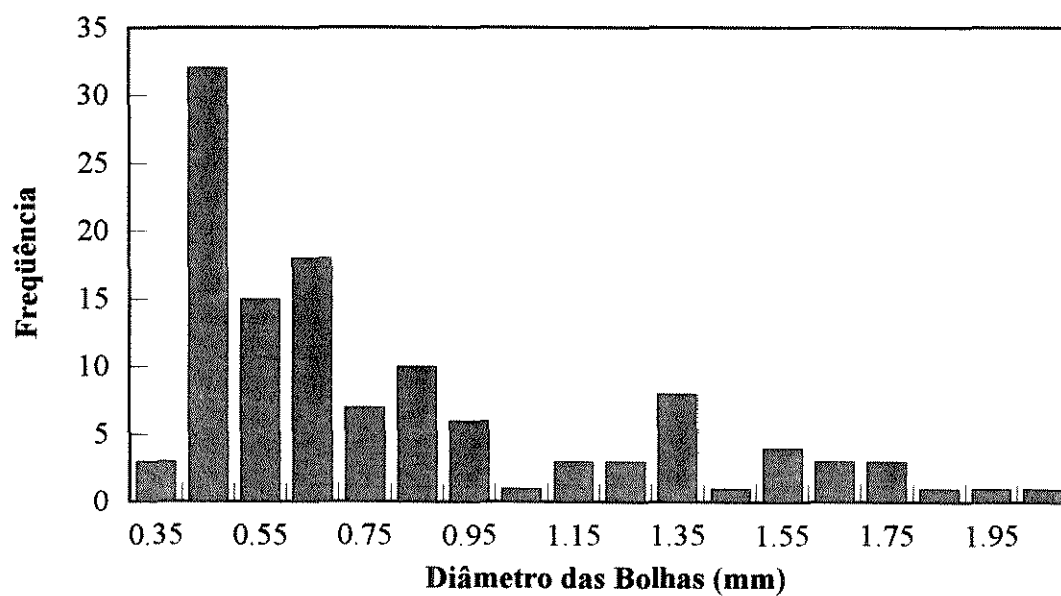
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 20 \text{ min}$



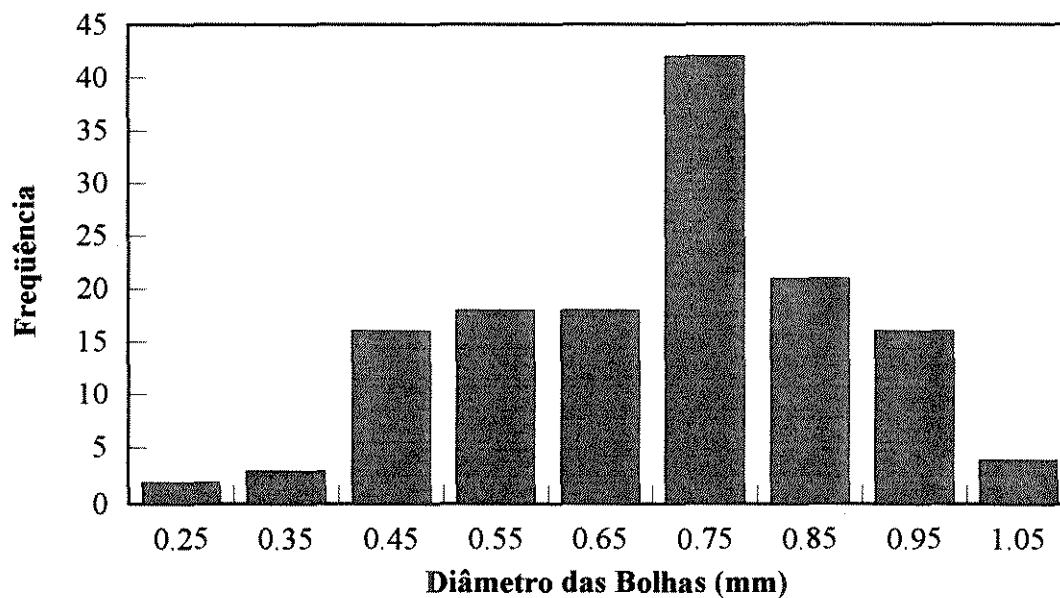
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 25 \text{ min}$



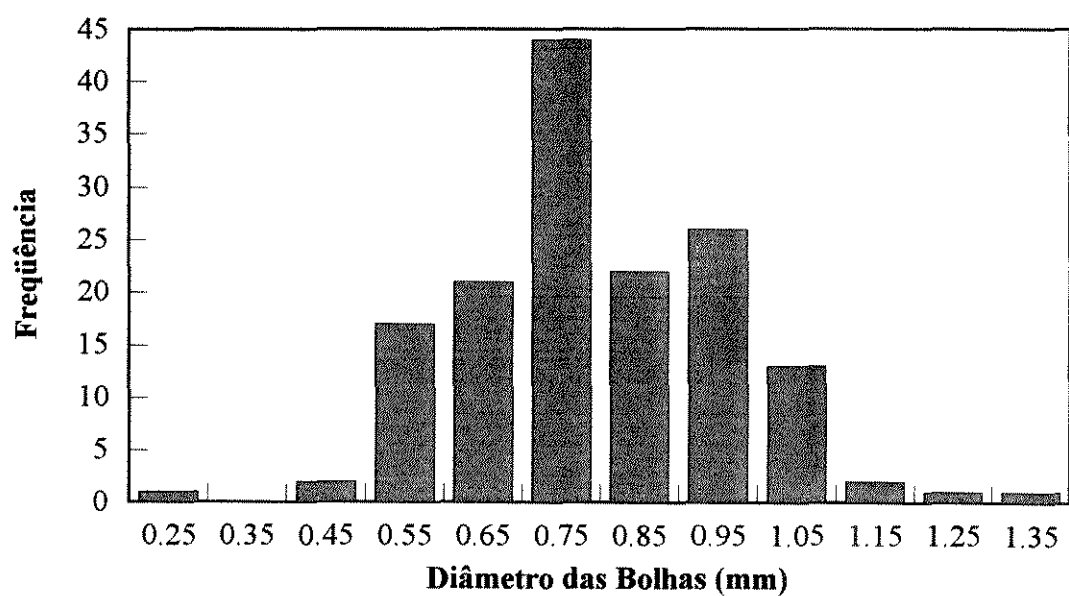
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 30 \text{ min}$



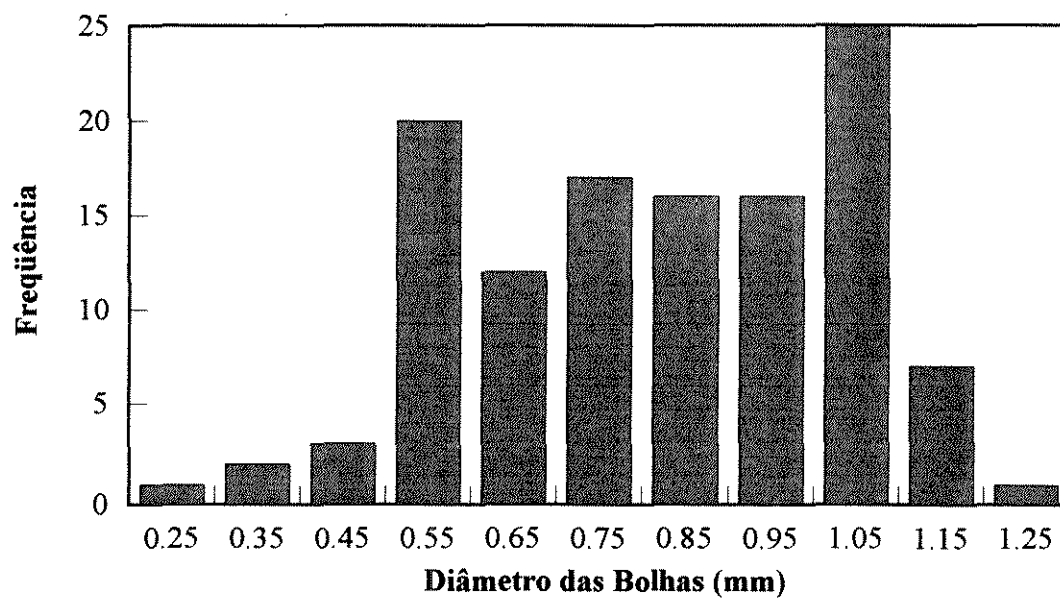
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,15 \text{ cm/s}$ e $t = 35 \text{ min}$



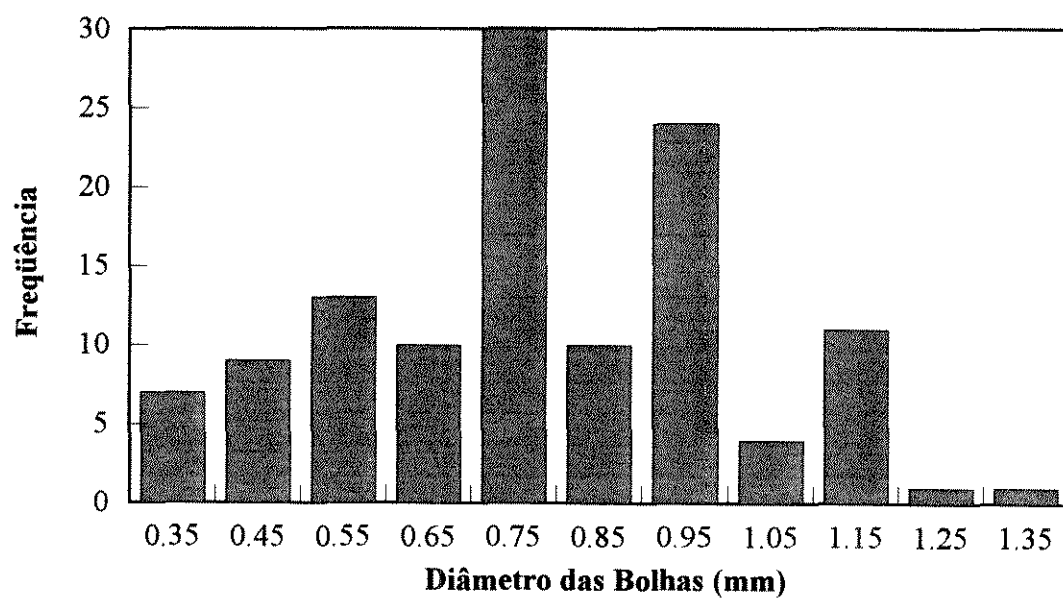
Condições : $C_o = 100$ mg/l, $V_g = 0,30$ cm/s e $t = 0$ min



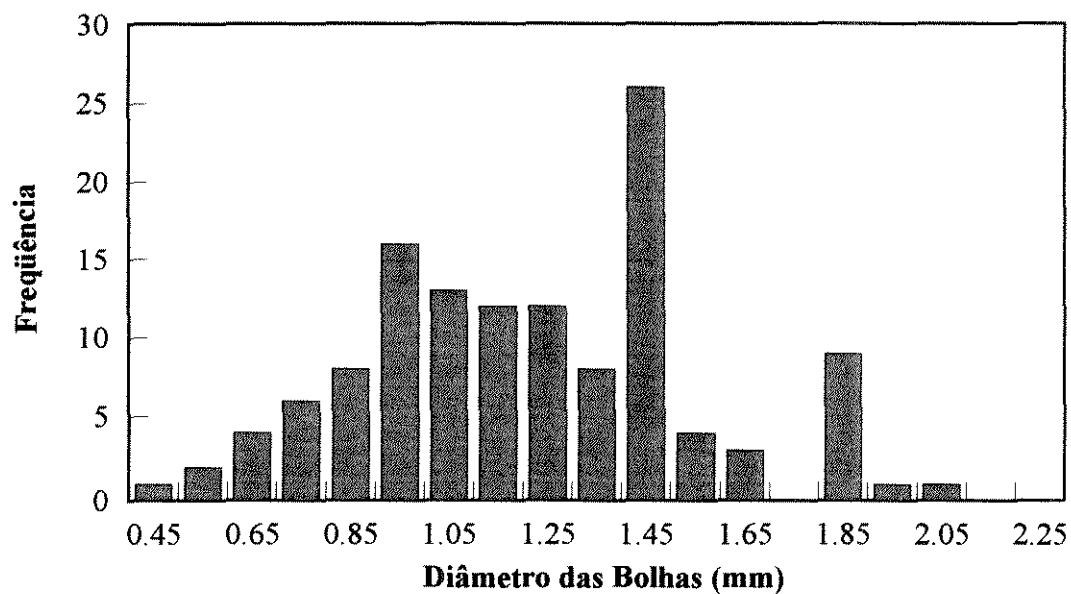
Condições : $C_o = 100$ mg/l, $V_g = 0,30$ cm/s e $t = 5$ min



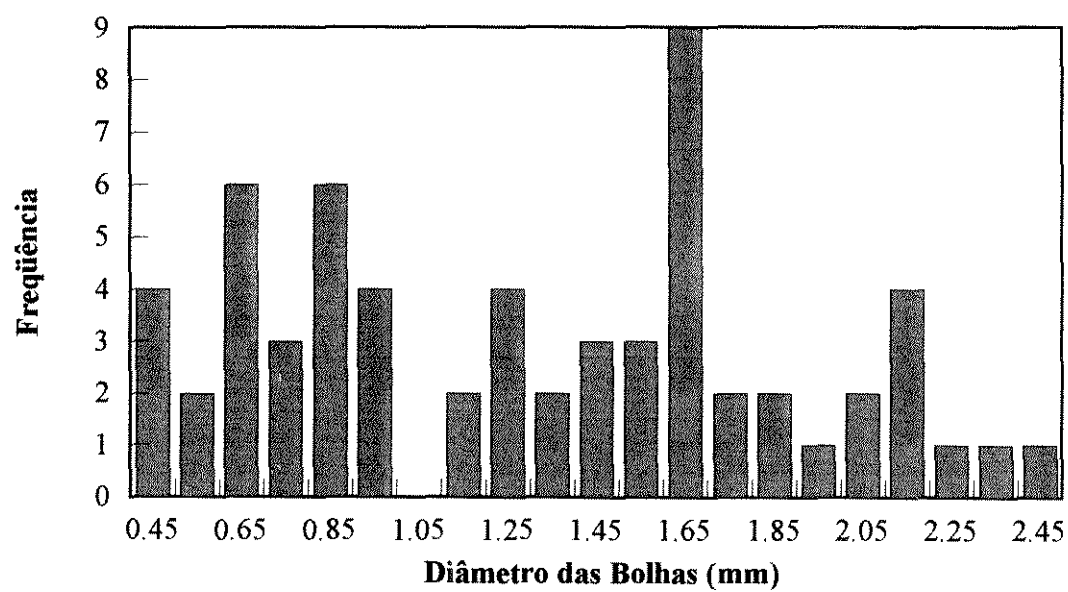
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,30 \text{ cm/s}$ e $t = 10 \text{ min}$



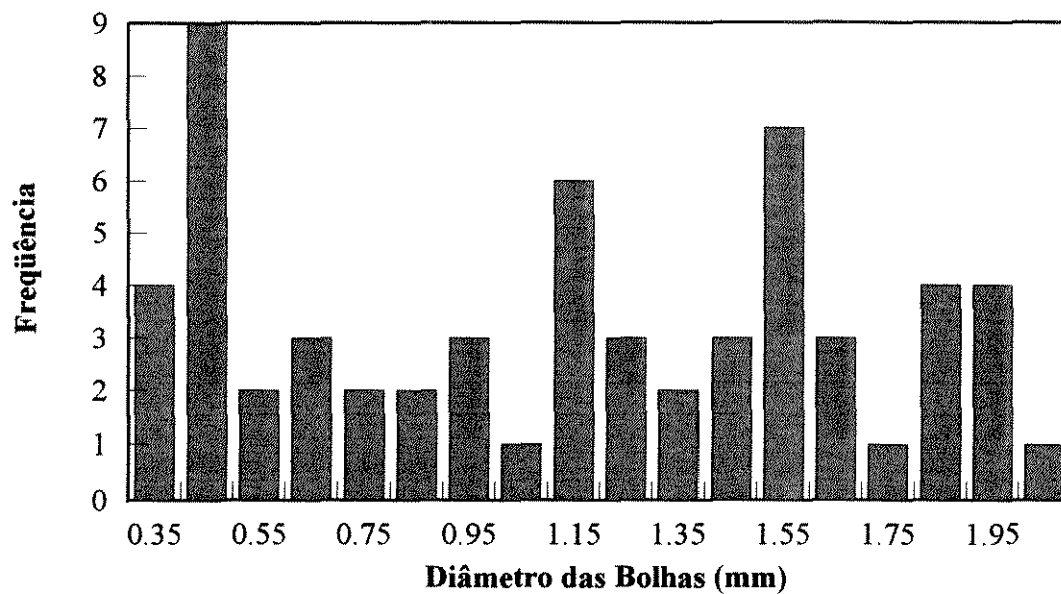
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,30 \text{ cm/s}$ e $t = 15 \text{ min}$



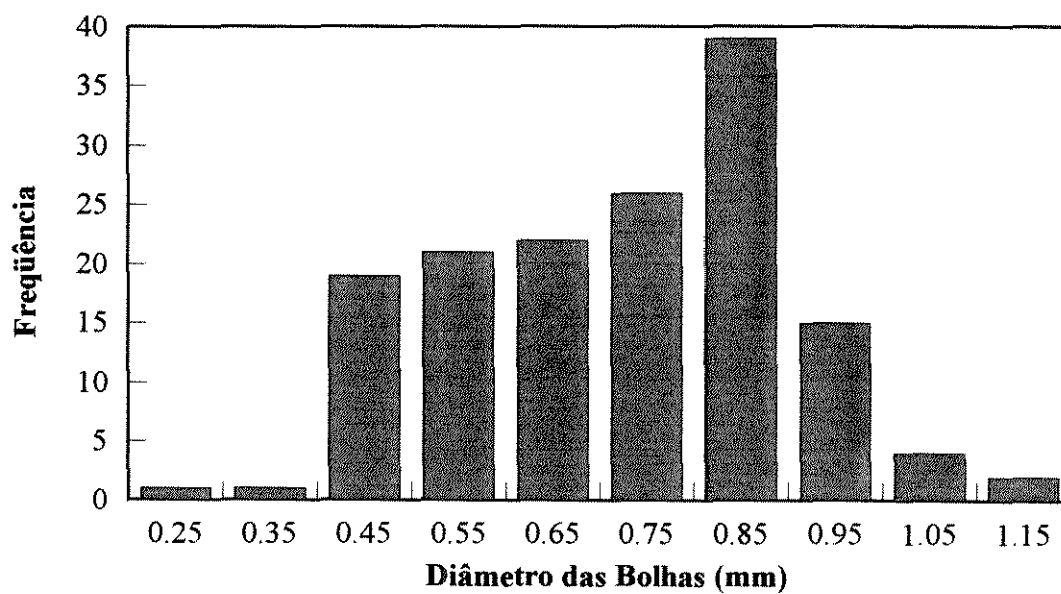
Condições : $Co = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,30 \text{ cm/s}$ e $t = 20 \text{ min}$



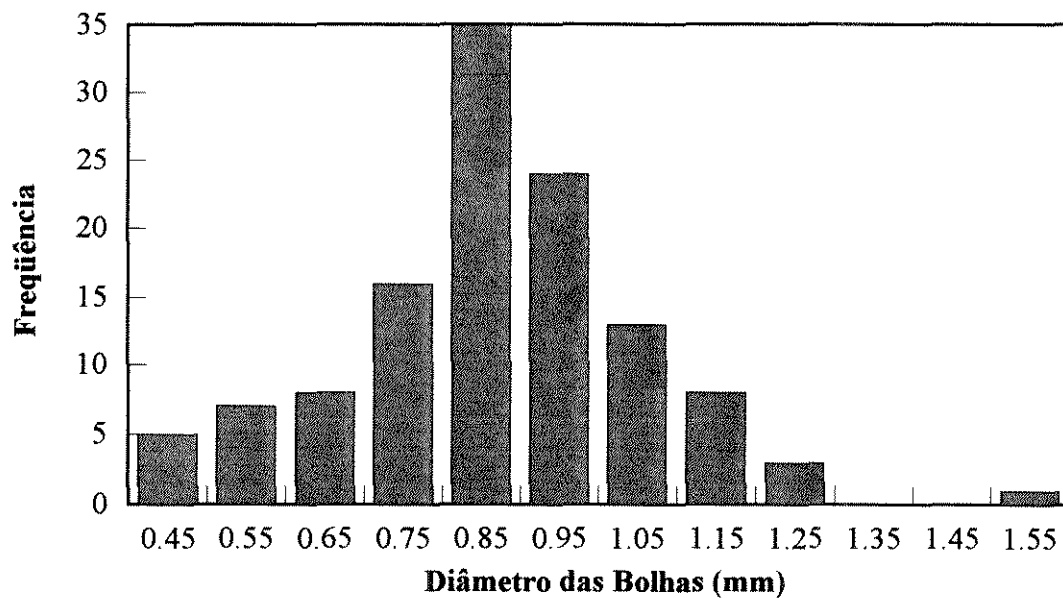
Condições : $Co = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,30 \text{ cm/s}$ e $t = 25 \text{ min}$



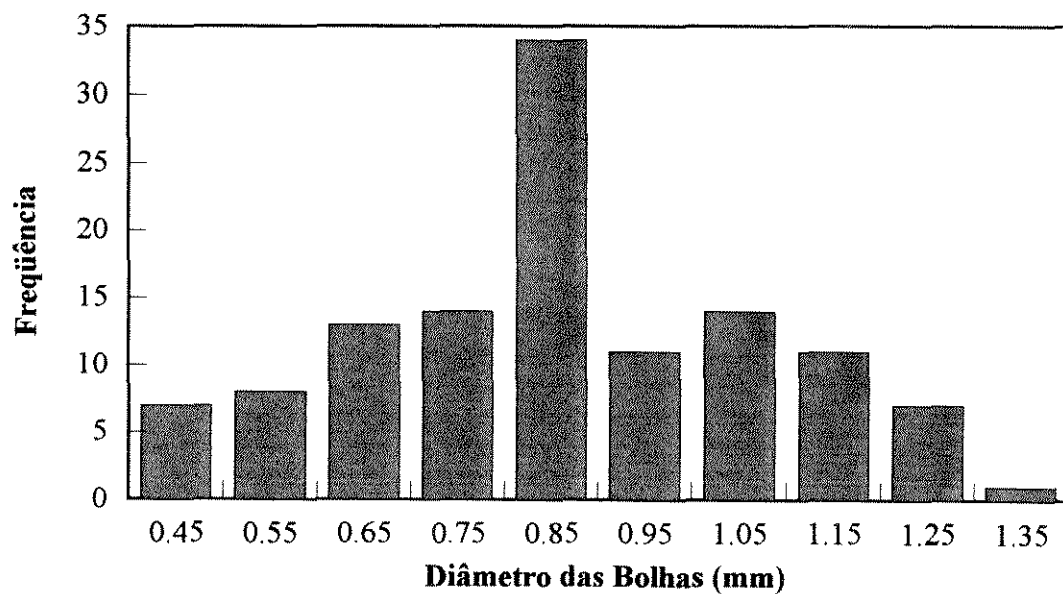
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,30 \text{ cm/s}$ e $t = 30 \text{ min}$



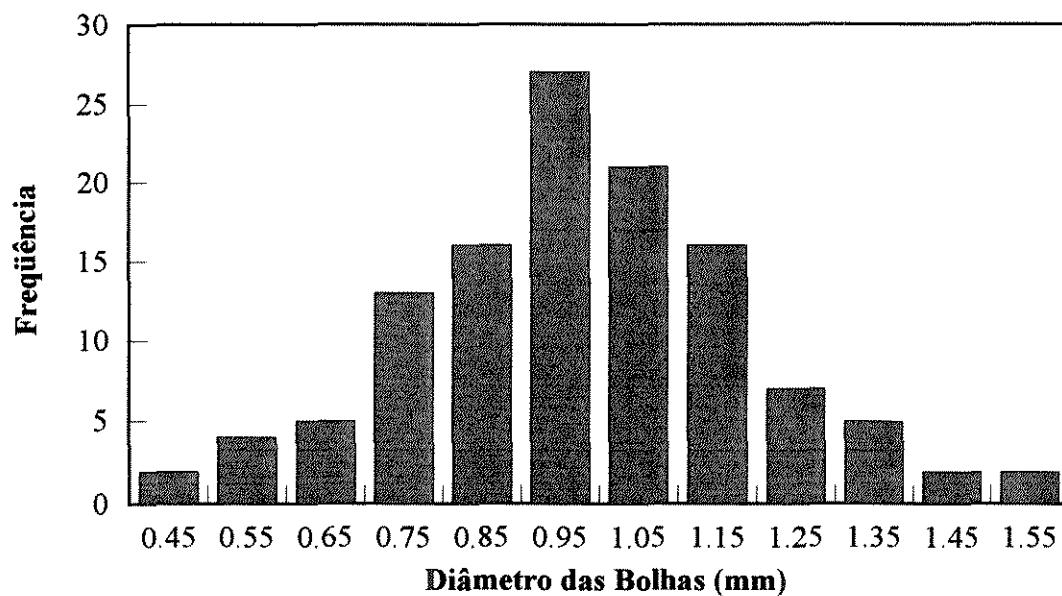
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 0 \text{ min}$



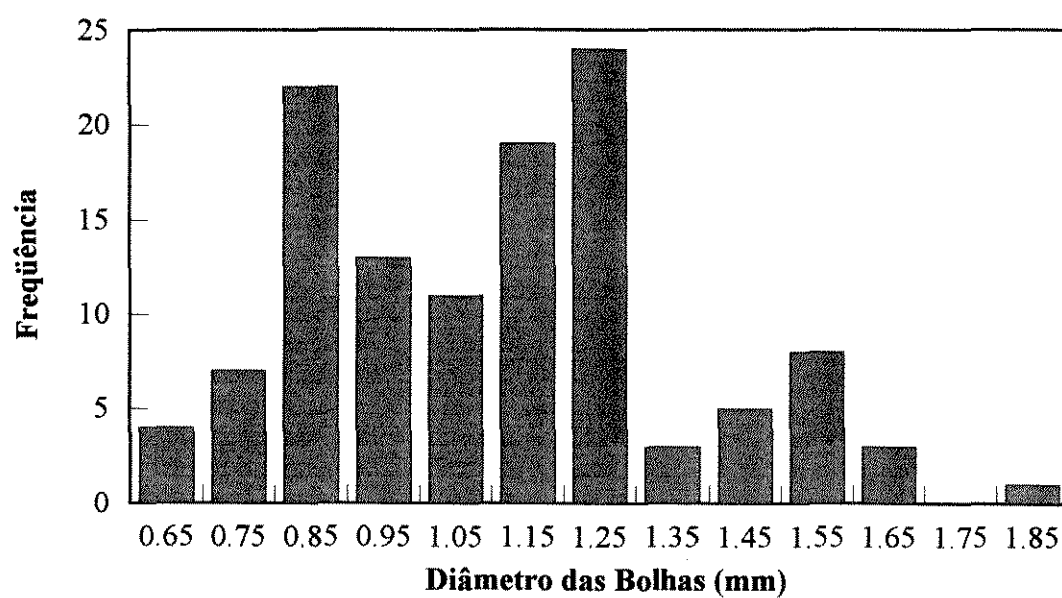
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 3 \text{ min}$



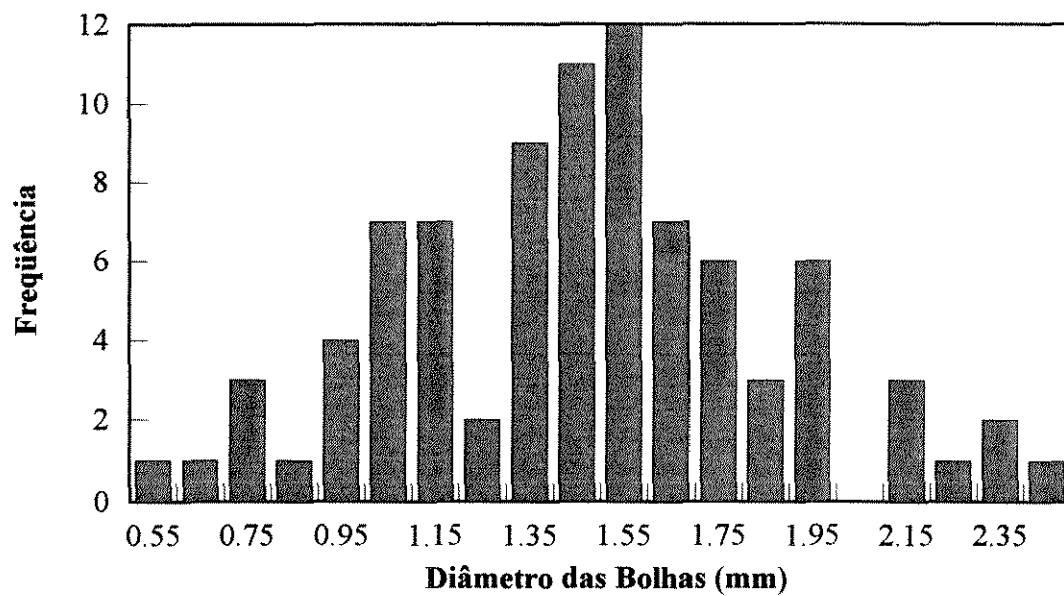
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 6 \text{ min}$



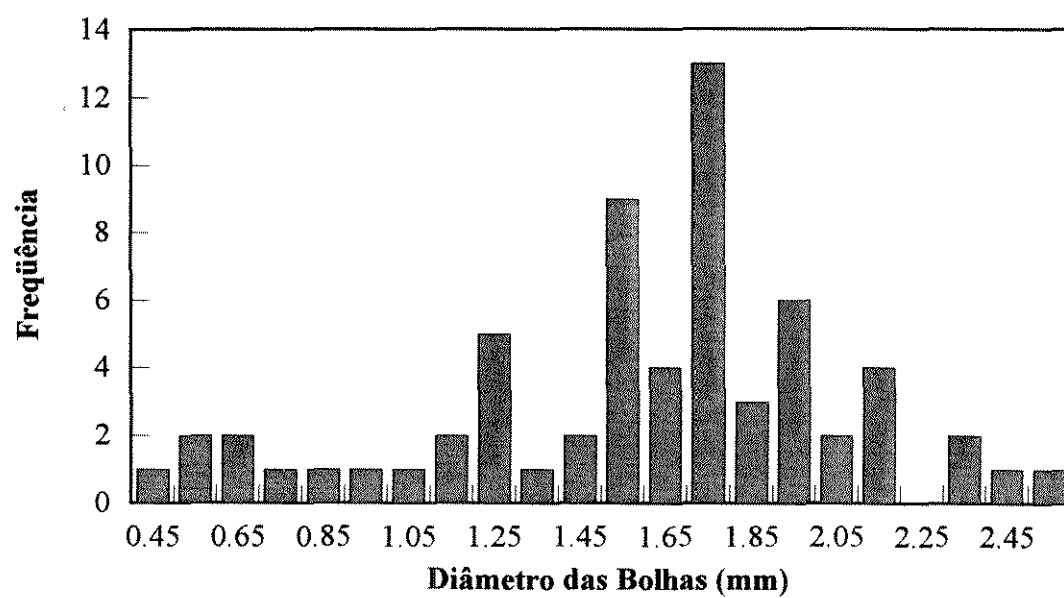
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 9 \text{ min}$



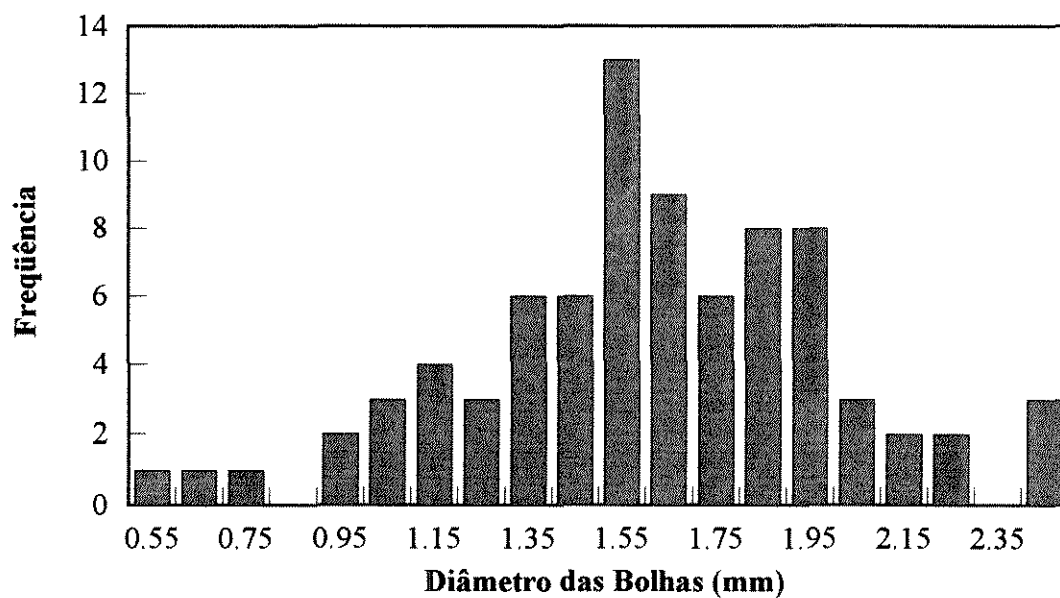
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 12 \text{ min}$



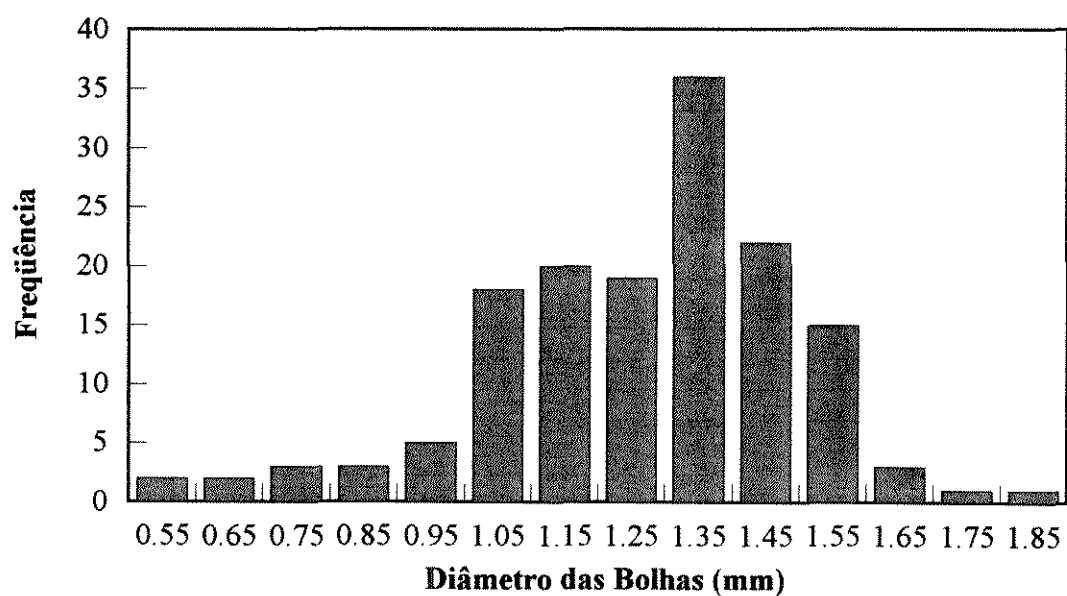
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 15 \text{ min}$



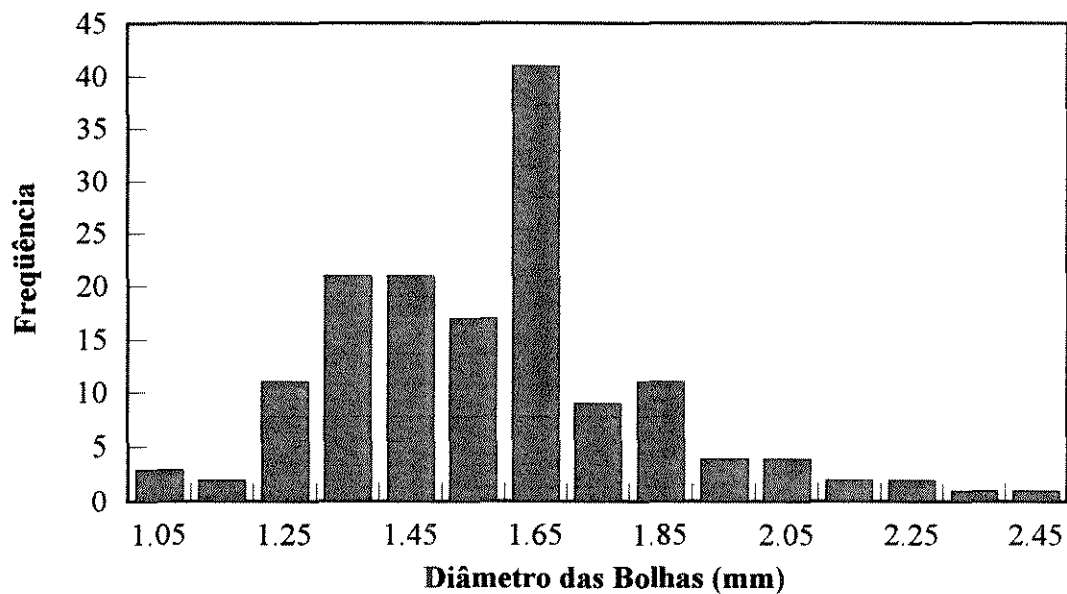
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 18 \text{ min}$



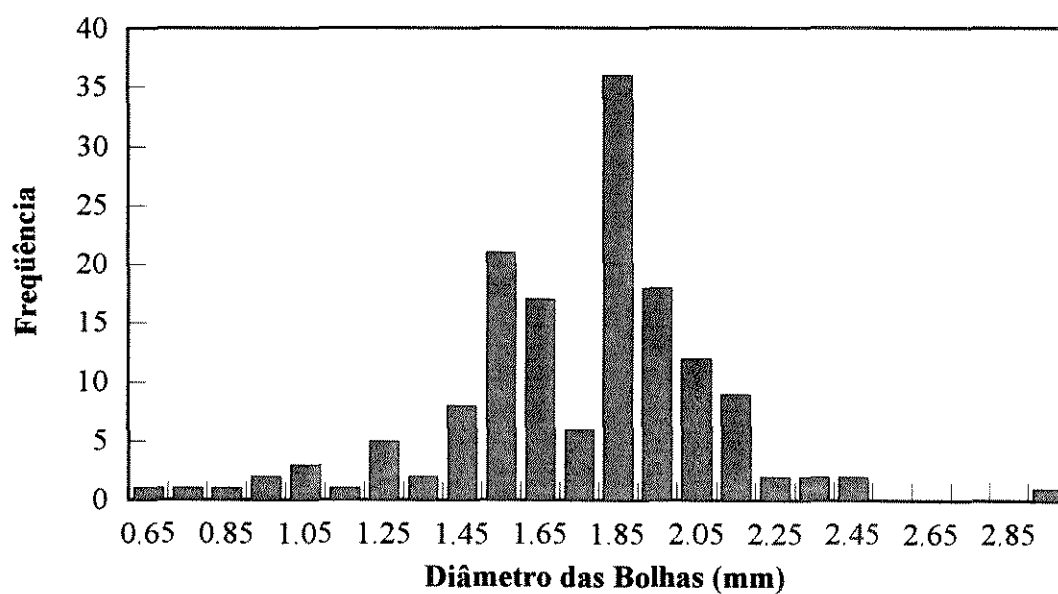
Condições : $C_o = 100 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 21 \text{ min}$



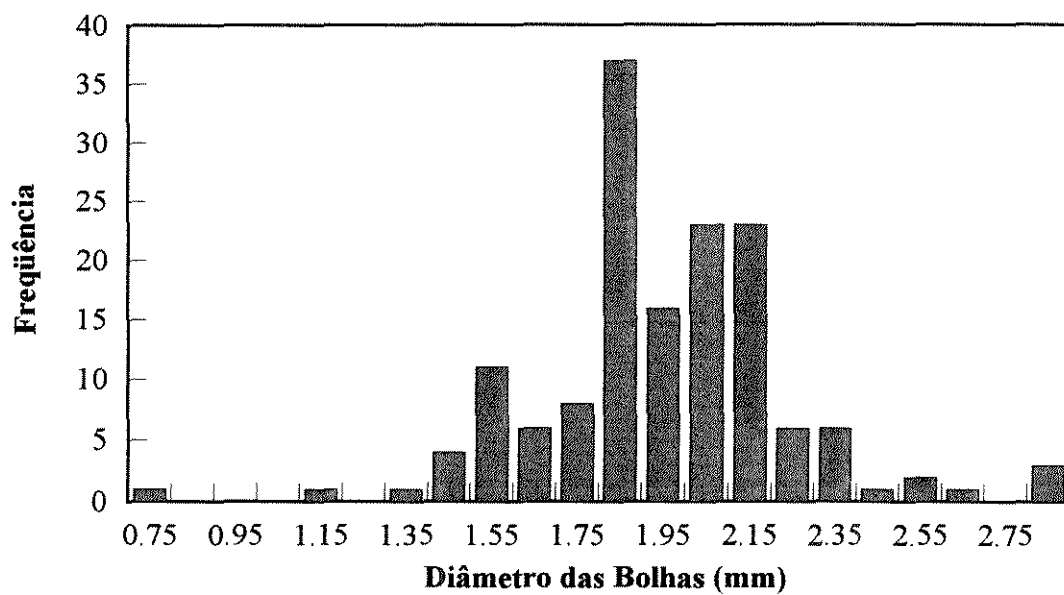
Condições : $C_o = 300 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 9 \text{ min}$



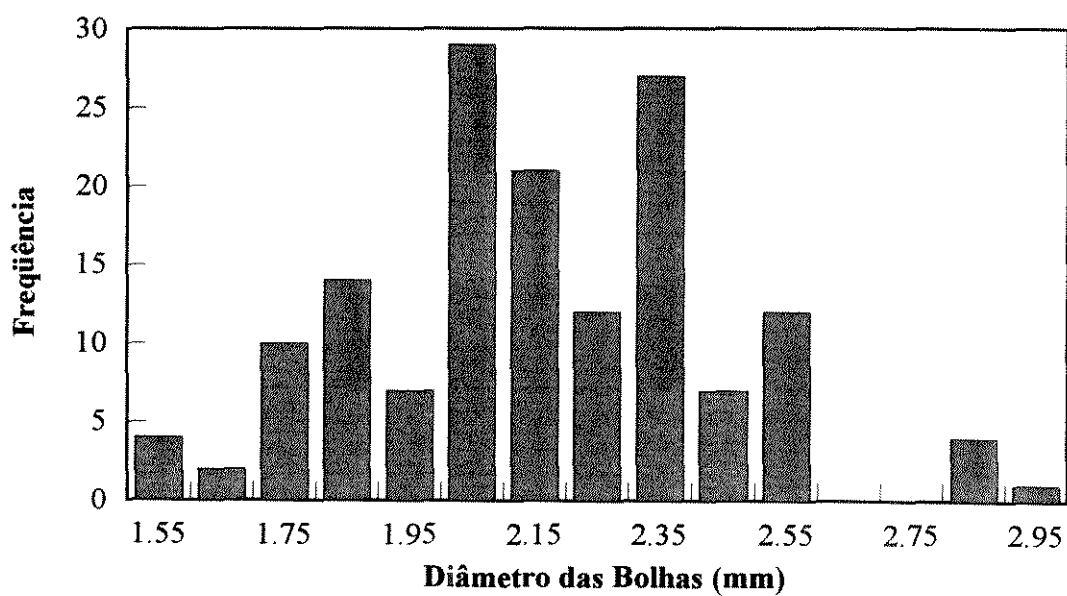
Condições : $C_o = 300 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 12 \text{ min}$



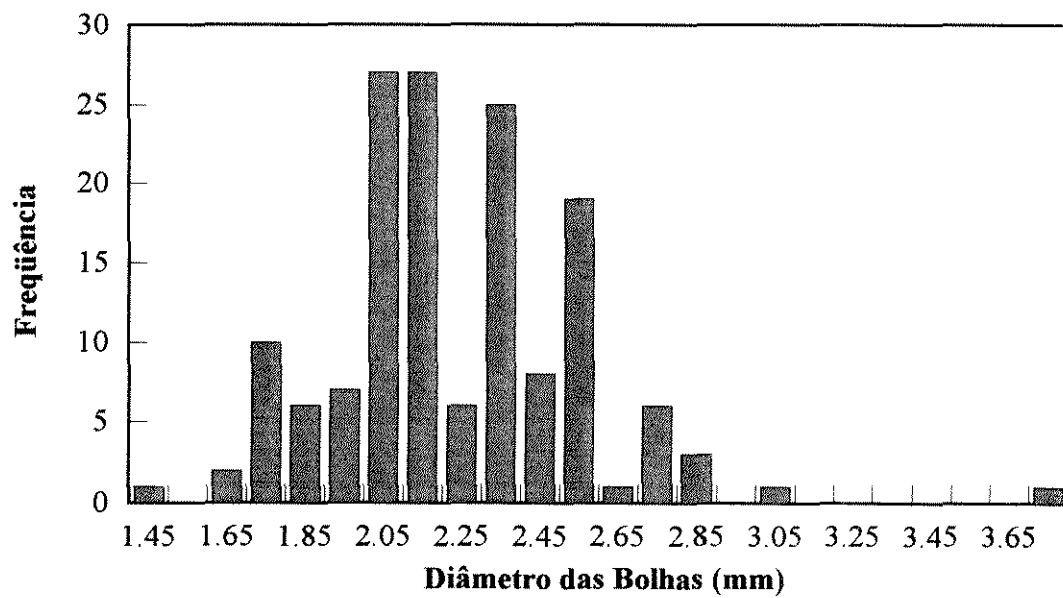
Condições : $C_o = 300 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 15 \text{ min}$



Condições : $Co = 300 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 18 \text{ min}$



Condições : $Co = 300 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 21 \text{ min}$



Condições : $C_o = 300 \text{ mg/l}$, $V_g = 0,45 \text{ cm/s}$ e $t = 24 \text{ min}$

APÊNDICE A2

REPETIÇÕES DOS EXPERIMENTOS DE FRACIONAMENTO CONTÍNUO COM ESPUMA DE SOLUÇÕES DE BSA

Variável	Experimento 1	Experimento 2	% de Desvio
I (ml/min)	11,65	11,49	1,39
C _I (mg/l)	101,1	101,1	0
O (ml/min)	8,23	8,19	0,49
C _O (mg/l)	19,88	21,41	7,70
T (ml/min)	3,54	3,31	6,95
C _T (mg/l)	252,3	263,0	4,24
% Recuperação	75,8	74,9	1,20

Condições Experimentais : Operação normal contracorrente, velocidade superficial do gás de 0,15 cm/s, altura da coluna de líquido de 45 cm e altura da coluna de espuma de 81 cm.

Variável	Experimento 1	Experimento 2	% de Desvio
I (ml/min)	8,21	8,29	0,97
C _I (mg/l)	101,1	101,1	0
O (ml/min)	6,11	5,88	3,91
C _O (mg/l)	5,22	5,52	5,75
T (ml/min)	2,10	2,09	0,48
C _T (mg/l)	365,0	366,9	0,52
% Recuperação	92,3	91,5	0,87

Condições Experimentais : Operação normal contracorrente, velocidade superficial do gás de 0,20 cm/s, altura da coluna de líquido de 45 cm e altura da coluna de espuma de 81 cm.

Variável	Experimento 1	Experimento 2	% de Desvio
I (ml/min)	14,30	14,30	0
C _I (mg/l)	97,9	99,4	1,53
O (ml/min)	10,23	10,34	1,08
C _O (mg/l)	11,31	12,17	7,60
T (ml/min)	3,98	4,44	13,57
C _T (mg/l)	308,1	280,1	9,99
% Recuperação	87,6	87,5	0,11

Condições Experimentais : Alimentação na espuma a 5 cm da interface entre as coluna de líquido e de espuma, velocidade superficial do gás de 0,20 cm/s, altura da coluna de líquido de 45 cm e altura da coluna de espuma de 81 cm.

Variável	Experimento 1	Experimento 2	% de Desvio
I (ml/min)	11,60	11,55	0,43
C _I (mg/l)	97,9	97,9	0
O (ml/min)	9,02	8,85	1,92
C _O (mg/l)	8,67	8,75	0,92
T (ml/min)	2,89	3,02	4,50
C _T (mg/l)	372,6	358,6	3,90
% Recuperação	94,8	95,8	1,05

Condições Experimentais : Alimentação na espuma a 5 cm da interface entre as coluna de líquido e de espuma, velocidade superficial do gás de 0,20 cm/s, altura da coluna de líquido de 45 cm e altura da coluna de espuma de 81 cm.

Variável	Experimento 1	Experimento 2	% de Desvio
I (ml/min)	11,48	11,40	0,70
C _I (mg/l)	96,3	99,4	3,22
O (ml/min)	8,60	8,45	1,78
C _O (mg/l)	10,09	9,94	1,51
T (ml/min)	2,78	2,89	3,96
C _T (mg/l)	361,2	335,0	7,82
% Recuperação	90,8	85,4	6,32

Condições Experimentais : Alimentação na espuma a 45 cm da interface entre as coluna de líquido e de espuma, velocidade superficial do gás de 0,20 cm/s, altura da coluna de líquido de 45 cm e altura da coluna de espuma de 81 cm.

APÊNDICE A3

DIÂMETRO E COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE BSA EM TAPÃO FOSFATO pH 7,0 E FORÇA IÔNICA DE 0,1 M EM NaCl MEDIDOS POR QLS

Tempo de Amostragem (s)	Ângulo de Medida	Diâmetro Efetivo (nm)	Coeficiente de Difusão x 10 ⁷ (cm ² /s)
30	90	7,0	6,07
30	90	6,9	6,16
30	90	6,9	6,16
30	90	7,4	5,74
30	90	7,1	5,98
30	90	7,5	5,66
30	90	7,4	5,74
30	90	7,2	5,90
30	90	7,2	5,90
30	90	6,7	6,34
30	90	7,1	5,98
60	90	7,9	5,38
60	90	7,3	5,82
60	90	7,3	5,82
60	90	6,7	6,34
60	90	7,2	5,90
90	90	7,3	5,82
90	90	7,4	5,74
30	90	7,4	5,74
30	90	6,8	6,25
60	45	7,4	5,74
60	45	7,8	5,45
60	135	7,2	5,90
60	135	7,1	5,98

Diâmetro da molécula de BSA = $7,2 \pm 0,3$ nm

Coeficiente de Difusão de BSA a 25°C = $(5,89 \pm 0,24) \times 10^{-7}$ cm²/s

ABSTRACT

Foam fractionation of proteins was studied using BSA as a model protein. The fractionation column was operated in semi-batch and continuous mode. Enrichment varied from 2 to 40 folds in the continuous operation and the protein recovery was in the range from 60 to 98%. The influence of feed flow rate, feed protein concentration, superficial gas velocity, liquid pool height, foam column height, and feed position on the process efficiency was evaluated. The enrichment increases decreasing either feed protein concentration or feed flow rate. The enrichment was almost constant with variations on superficial gas velocities.

Enrichment values were between 1.3 and 3.1 and the total protein recovered was between 73 and 90 % in the semi-batch process. The enrichment increases decreasing the feed flow rate, while the total protein recovered increased increasing either the superficial gas velocity or the initial protein concentration.

A mathematical model to describe the variation of the liquid pool protein concentration with time was developed. The prediction of the model was compared to experimental data of semi-batch foam fractionation of BSA and hexadecyltrimethylammonium bromide. The agreement between the predicted and the experimental values was satisfactory. Another model was developed to describe the variation of the liquid pool surfactant concentration for a mixture of surface active agents.

Two mathematical models were proposed for fractionation columns operating continuously. The first one determine the liquid holdup in the foam column considering the number of bubbles in foam column to foam volume ratio as a constant. A qualitative agreement was observed when the simulated values were compared to experimental data for continuous foam fractionation of BSA. The second model describes the superficial surfactant concentration in both liquid pool and foam column.