

Bożenna KAWALEC-PIETRENKO¹, Iwona HOŁOWACZ¹, Karolina KUCHARSKA¹, Lidia ZANDER²

e-mail: kawalec@chem.pg.gda.pl

¹Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk²Katedra Inżynierii i Aparatury Procesowej, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Skład roztworów białek serwatkowych a przebieg separacji pianowej

Wstęp

Głównym produktem ubocznym w przemyśle mleczarskim jest serwatka. Serwatka jest rozcieńczonym roztworem laktozy, substancji mineralnych oraz białek. Pełniejsze wykorzystanie składników mleka poprzez odzyskiwanie białka z serwatki odpadowej przекłada się nie tylko, na wzrost zysku ze sprzedaży, ale również na zmniejszenie obciążenia środowiska ściekami [1, 2]. Cząsteczki białka ze względu na swój amfoteryczny charakter wykazują zdolności pianotwórcze. Dlatego też do odzyskiwania białek z serwatki zaproponowano technikę separacji pianowej. Metoda ta jest szczególnie korzystna dla producentów, którzy nie mają możliwości zagospodarowania odpadów mleczarskich poprzez zagęszczanie membranowe.

We wcześniejszych pracach [3, 4] przebadano wpływ prędkości przepływu powietrza, stężenia oraz pH roztworów białka serwatkowego na przebieg i wynik flotacji. W niniejszej pracy zbadano, jaki jest wpływ pewnych substancji na przebieg separacji pianowej białek serwatkowych. Użyto substancji dopuszczonych do stosowania jako dodatków do żywności. Są to laurylosulfonian sodu *SLS*, węglan sodu Na_2CO_3 oraz cytrynian trietylu *CTE*.

Laurylosulfonian sodu jest surfaktantem anionowym, który zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez *Demetriades* i in. [5] tworzy kompleksy z białkiem.

Węglan sodu jest elektrolitem, a w roztworach elektrolitów obserwowano silnie rozbudowaną powierzchnię gaz – ciecz [6].

Cytrynian trietylu jest dodatkiem do żywności dodawanym na przykład do suszonych jajek w proszku w celu poprawienia ich właściwości emulgujących, a więc i pianotwórczych.

Metodyka pomiarów

Badania separacji pianowej przeprowadzono w kolumnie barbotażowej o średnicy wewnętrznej 0,06 m i wysokości 1,22 m [3]. Sprężone powietrze doprowadzono pod wbudowany w dno kolumny spiek ceramiczny *G4*. Badania prowadzono współprądową separację pianową. Kolumnę zasilano nad dnem surówką za pomocą pompy perystaltycznej *Cole-Parmer Masterflex L/S*. Ciecz wyczerpaną odprowadzano na wysokości 1,09 m nad dnem kolumny. W trakcie procesu, pobierano do analizy próbki cieczy z różnych wysokości kolumny oraz analizowano kondensat powstającej w procesie piany. W próbkach oznaczano stężenie białka metodą *Lowry'ego* stosując spektrofotometr *Hach Lange DR 5000*.

Metodyka obliczeń

Przebieg procesu separacji pianowej analizowano posługując się chwilowym stopniem wyflotowania R_τ [2, 4]:

$$R_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \quad (1)$$

gdzie:

 C_τ – stężenie składnika flotowanego w roztworze po czasie τ , [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] C_0 – stężenie składnika flotowanego w surówce, [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] R_τ – stopień wyflotowania po czasie τ , [-]

Ponieważ krzywe przebiegu separacji pianowej są zbliżone do krzywych charakterystycznych dla przebiegu reakcji chemicznej pierwszego rzędu, w obliczeniach posługiwano się zależnością

$$\ln\left(1 - \frac{R_\tau}{R_\infty}\right) = -k\tau \quad (2)$$

gdzie:

 R_∞ – ustalona końcowa wartość stopnia wyflotowania, [-] k – stała szybkości separacji pianowej, [s^{-1}], τ – czas separacji pianowej, [s]

Z równania (2) wyznaczono wartość stałej szybkości separacji pianowej.

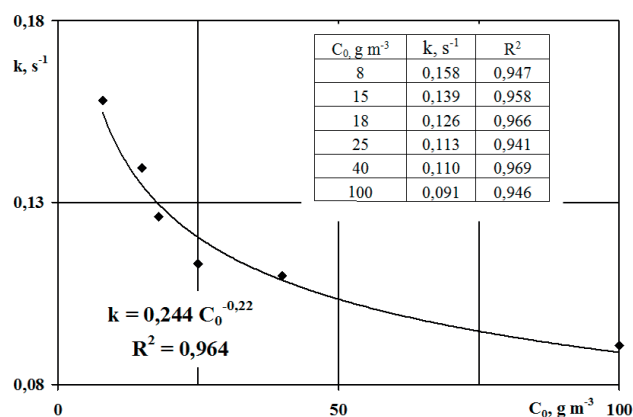
Zakres badań

Przebieg ciągłej separacji pianowej zbadano dla wodnych roztworów białek serwatkowych *WP* w zakresie stężeń 8–100 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ oraz roztworów *WP* zawierających wymienione we wstępie addytywny: *SLS*, Na_2CO_3 i *CTE*. Zastosowano parametry procesowe, dla których uzyskano podczas badań wstępnych najwyższe wartości stopnia wyflotowania [3]: pozorna prędkość przepływu powietrza przez kolumnę wynosiła $u_G = 0,0055 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, stężenie początkowe roztworu białka $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, a *pH* roztworów wyjściowych *pH* = 5,8. Kolumnę zasilano surówką ze stałym natężeniem przepływu 0,1 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, co odpowiada prędkości pozornej 0,01 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Dla przeprowadzonych procesów wyznaczono stałe szybkości separacji pianowej.

Dyskusja wyników

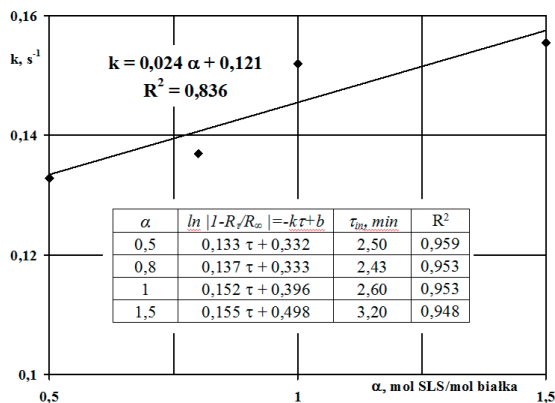
W pierwszym etapie pracy zbadano przebieg separacji pianowej *WP* z roztworów nie zawierających substancji dodatkowych. Na rys. 1 przedstawiono stałe szybkości separacji pianowej roztworów białek o różnych stężeniach początkowych, wyznaczone z równania (2). Jak widać, wzrost stężenia początkowego białka w zakresie od 8 do 100 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, skutkuje spadkiem stałej szybkości separacji pianowej k od 0,158 do 0,091 s^{-1} . Obliczenia wskazują, że stała szybkości separacji jest proporcjonalna do stężenia w potęgę -0,22.

Przebieg separacji pianowej *WP* w obecności substancji wspomagających prowadzono dla stężenia początkowego białka w roztworze rów-



Rys. 1. Zależność stałej szybkości separacji pianowej od stężenia białka serwatkowego

nego $C_0 = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Na rys. 2 przedstawiono zależność stałej szybkości separacji pianowej WP od względnego stężenia $SLS - \alpha$ [mol SLS/mol białka]. Przebieg separacji opisany jest równaniem nieco innym niż postulowane (2). Mianowicie rzędna początkowa równania nie jest równa zero. Zatem flotacja białka jest opóźniona względem flotacji SLS. Czas opóźnienia jest czasem indukcji wynoszącym $\tau_{in} = b/k$. Czas ten ze wzrostem stężenia SLS rośnie.



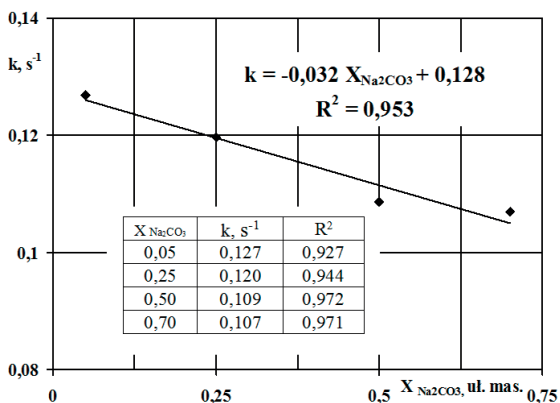
Rys. 2. Zależność stałej szybkości separacji pianowej od stężenia SLS, $C_0=18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$

Stwierdzono ponadto, że w miarę wzrostu początkowego stężenia SLS w roztworze wyjściowym, stałe szybkości separacji pianowej białka rosną (rys. 2).

Obliczenia w układzie $k = f(\alpha)$, wskazują, że wielkości te można powiązać zależnością liniową o współczynniku kierunkowym 0,024 (Rys. 2).

Warto również zauważyć, że wartości wszystkich otrzymanych stałych kinetycznych (Rys. 2), są wyższe od uzyskanej dla roztworu bez dodatku SLS , tj. $k = 0,126 \text{ s}^{-1}$ (Rys. 1). Zatem obecność SLS w roztworze białka wpływa korzystnie na przebieg separacji pianowej białek serwatkowych.

Na rys. 3 przedstawiono zależność stałej szybkości separacji pianowej WP od stężenia Na_2CO_3 . Obliczenia w układzie $k = f(X_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$, gdzie $X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ jest ułamkiem masowym Na_2CO_3 , wskazują, że funkcja ta ma przebieg liniowy (Rys. 3).

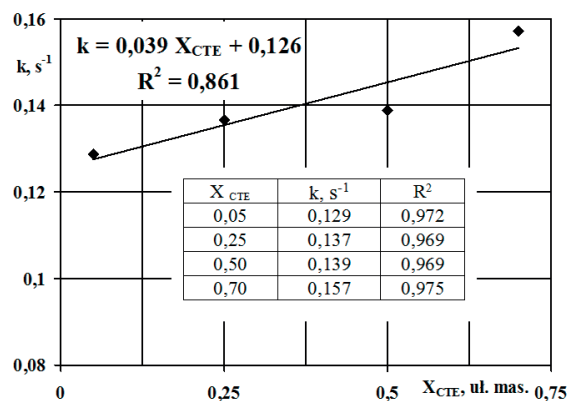


Rys.3. Zależność stałej szybkości separacji pianowej od stężenia Na_2CO_3

Wyniki zamieszczone na rys. 3, pokazują, że praktycznie wszystkie otrzymane stałe kinetyczne są mniejsze od wartości uzyskanej bez dodatku Na_2CO_3 , tj. $k = 0,126 \text{ s}^{-1}$.

Oczekiwano, że obecność Na_2CO_3 przyczyni się do podwyższenia stopnia wyflotowania i współczynnika wzbogacenia w badanym układzie. Wbrew oczekiwaniom stwierdzono, że wzrost stężenia węgla sodu wpływa niekorzystnie na przebieg separacji pianowej białek serwatkowych.

Na rys. 4 przedstawiono zależność stałej szybkości separacji pianowej WP od stężenia CTE . Jak widać, zależność tę dobrze opisuje linia prosta o dodatniej wartości współczynnika kierunkowego.



Rys. 4. Zależność stałej szybkości separacji pianowej od stężenia CTE

Podobnie jak w przypadku dodatku SLS , dodatek CTE do roztworu białka spowodował wzrost wartości stałych kinetycznych procesu separacji pianowej (Rys. 4) w stosunku do wartości uzyskanej dla roztworu czystego białka (Rys. 1). Zatem dodatek cytrynianu trietylu do roztworu białek wpływa korzystnie na przebieg separacji pianowej białek.

Wnioski

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki eksperymentalne oraz wyznaczone na ich podstawie stałe szybkości separacji pianowej białek pozwalają sformułować następujące wnioski.

Na przebieg współprądowej separacji pianowej białek serwatkowych można wpływać poprzez dodatek substancji o działaniu pianotwórczym, elektrolitów i substancji powierzchniowo czynnych.

Anionowy laurylosulfonian sodu SLS , zgodnie z oczekiwaniem, przyspiesza przebieg separacji pianowej. W badanym zakresie stężeń SLS zaobserwowano wzrost stałej szybkości separacji ze wzrostem jego stężenia.

Jednakże ze wzrostem stężenia SLS w roztworze wydłuża się czas indukcji. Stechiometryczny nadmiar SLS w stosunku do białka w roztworze ulega kompetytywnej flotacji z roztworu. Można sądzić, że w początkowej fazie separacji pianowej, z roztworu wyflotowany zostaje nadmiar surfaktantu. Dopiero jakby w drugiej fazie z roztworu zachodzi flotacja kompleksu białka z surfaktantem.

Analiza zależności stałej szybkości separacji pianowej od stężenia Na_2CO_3 w roztworze wykazała, że dodatek tej substancji wpływa niekorzystnie na przebieg procesu separacji pianowej. Wraz ze wzrostem $X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ zaobserwowano spadek szybkości separacji pianowej.

Dodatek cytrynianu trietylu CTE wpływa korzystnie na przebieg separacji pianowej. Stała szybkości flotacji białka rośnie ze wzrostem stężenia CTE . Obserwacja ta jest bardzo istotna, gdyż CTE jest dodatkiem szeroko dopuszczonym do żywności. Stwarza to możliwości dalszego wykorzystania wyflotowanego w jego obecności białka serwatkowego w procesach wytwarzania produktów w przemyśle spożywczym lub paszowym.

LITERATURA

- [1] K. Bohdziewicz: Przegląd Mleczarski, nr 2, 2 (2010).
- [2] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska: Inż. Ap. Chem., 48, nr 5, 51 (2009).
- [3] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska: Materiały konferencyjne, VII Konferencja „Dla miasta i środowiska”, Warszawa, 2009.
- [4] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska: Inż. Ap. Chem., 48, nr 6, 100 (2009).
- [5] K. Demetriades, D.J. McClements: Colloids and Surfaces, Physicochem. and Eng. Asp. 161 (2000).
- [6] J. Nowosielski, R. Pohorecki: Chem. Eng. J. 57 (1995).

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego nr 3860/B/H03/2007/33W.