

. Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Rozprawa doktorska

**ZASTOSOWANIE ADDYTYWÓW W SEPARACJI PIANOWEJ
BIAŁEK SERWATKOWYCH I BIAŁEK MLECZNYCH**

mgr inż. Karolina Kucharska

Promotor: prof. dr hab. inż. Bożenna Kawalec-Pietrenko

Gdańsk 2014

Składam serdeczne podziękowania
Pani prof. dr hab. inż. Bożennie Kawalec – Pietrenko
oraz Pracownikom Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej
za opiekę, ogromną pomoc, wiele cennych uwag oraz życzliwość
przy realizacji niniejszej pracy
*Dziękuję **Rodzicom, Mężowi i Rodzinie**, za cierpliwość i wsparcie*

Autorka

SPIS TREŚCI

Spis symboli	4
1. WPROWADZENIE. CEL PRACY	7
2. AKTUALNY STAN WIEDZY	9
2.1. Separacja pianowa	9
2.1.1. Podstawy fizykochemiczne procesu	9
2.1.2. Opis wyników procesu separacji pianowej	12
2.1.3. Przepływ cieczy przez warstwę piany	14
2.1.4. Przepływ gazu przez kolumnę barbotażową	15
2.1.4.1. Stopień zatrzymania gazu	18
2.1.4.2. Powierzchnia międzyfazowa gaz - ciecz	23
2.1.5. Właściwości piany	24
2.1.5.1. Struktura piany	25
2.1.5.2. Kondensacja i ociekanie piany	26
2.1.6. Bilans materiałowy separacji pianowej	27
2.1.7. Praktyczne zastosowanie separacji pianowej	28
2.2. Białka serwatkowe i białka mleczne	29
2.2.1. Charakterystyka serwatki	29
2.2.2. Zastosowanie serwatki	31
2.2.3. Białka mleczne i serwatkowe	33
2.2.4. Właściwości białek	35
2.3. Rola addytywów w procesach rozdziału	38
2.3.1. Addytywy dopuszczone do stosowania w żywności	40
2.3.2. Surfactanty i biosurfaktanty jako środki pomocnicze flotacji białek	43
2.4. Podsumowanie przeglądu literatury	45
3. METODYKA BADAŃ	47
3.1. Zakres badań	47
3.2. Aparatura	47
3.3. Przebieg pomiarów	50
3.3.1. Przebieg pomiarów w półperiodycznej kolumnie barbotażowej	50
3.3.2. Przebieg pomiarów w ciągłej współprądowej kolumnie barbotażowej	51
3.3.3. Oznaczanie stężenia białek	51
3.3.4. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego	52
3.3.5. Wyznaczanie wskaźnika $ChZT^{Cr}$	52
3.3.6. Pomiar stopnia zatrzymania gazu	53
3.3.7. Pomiar wielkości pęcherzy	53

3.4. Metodyka obliczeń	54
3.4.1. Prędkość przepływu gazu	54
3.4.2. Czas flotacji	54
3.4.3. Współczynnik wzbogacenia i stopień wyflotowania	55
3.4.4. Stała szybkości procesu flotacji białek	56
3.4.5. Stopień zatrzymania gazu	57
3.4.6. Średnica pęcherzy gazu	57
3.4.7. Powierzchnia międzyfazowa gaz - ciecz	58
4. Dyskusja wyników	59
4.1. Napięcie powierzchniowe	59
4.1.1. Napięcie powierzchniowe roztworów białek serwatkowych i mlecznych	59
4.1.2. Napięcie powierzchniowe roztworów białek serwatkowych i mlecznych z addytywami	60
4.2. Stopień zatrzymania gazu	63
4.3. Średnica Sautera	66
4.4. Powierzchnia międzyfazowa	74
4.5. Wskaźnik $ChZT^{Cr}$	77
4.6. Stopień wyflotowania	77
4.6.1. Wpływ prędkości przepływu gazu	77
4.6.2. Wpływ pH	79
4.6.3. Wpływ stężenia dodatków do żywności	79
4.6.4. Wpływ stężenia surfaktantów	84
4.7. Współczynnik wzbogacenia	86
4.8. Szybkość flotacji	87
4.8.1. Wpływ prędkości przepływu gazu	87
4.8.2. Wpływ pH	88
4.8.3. Wpływ stężenia dodatków do żywności	88
4.8.4. Wpływ stężenia surfaktantów	91
5. Podsumowanie wnioski	92
6. Streszczenie	95
7. Summary	97
8. Literatura	99
ANEKS	109

Spis symboli

a	– powierzchnia międzyfazowa gaz - ciecz, $m^2 \cdot m^{-3}$
A_3	– współczynnik asymetrii,-
A_4	– współczynnik spłaszczenia,-
b	– współczynnik proporcjonalności w równaniu (2.11), -
b	– stała empiryczna w równaniu (2.1), K^{-1}
b_1	– długość dłuższej osi elipsoidy, m
b_2	– długość krótszej osi elipsoidy, m
BZT5	– biologiczne zapotrzebowanie tlenu, $mgO_2 \cdot dm^{-3}$
cT_0	– stała całkowania uwzględniająca czas odniesienia,-
C	– średnie stężenie białka w próbce, $kg \cdot m^{-3}$,
C_A	– stężenie masowe addytywu, $kg \cdot m^{-3}$,
C_{BM}	– stężenie masowe białek mlecznych, $kg \cdot m^{-3}$,
C_{BS}	– stężenie masowe białek serwatkowych, $kg \cdot m^{-3}$,
C_0	– stężenie składnika flotowanego w surówce, $kg \cdot m^{-3}$
C_i	– stężenie białka w próbce, $kg \cdot m^{-3}$
C_K	– stężenie składnika flotowanego w kondensacie piany, $kg \cdot m^{-3}$
c_K	– stężenie molowe substancji flotowanej w kondensacie piany, $mol \cdot m^{-3}$
c_m	– stężenie molowe substancji powierzchniowo czynnej w roztworze, $mol \cdot m^{-3}$
C_M	– stężenie molowe składnika w cieczy lamelarniej, $mol \cdot m^{-3}$
C_W	– stężenie substancji flotowanej w cieczy wyczerpanej, $kg \cdot m^{-3}$
C_τ	– stężenie składnika flotowanego w roztworze po czasie flotacji τ , $kg \cdot m^{-3}$
C_∞	– stężenie białka w stanie równowagi, $kg \cdot m^{-3}$
$\frac{dC}{d\tau}$	– zmiana stężenia w czasie separacji pianowej, $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
ChZT ^{Cr}	– chemiczne zapotrzebowanie tlenu, metoda dichromianowa, $mgO_2 \cdot dm^{-3}$
CMC	– krytyczne stężenie micelizacji
d	– średnica zastępcza układu kapilar, m
D	– średnica wewnętrzna kolumny, m
d_{32}	– średnica Sautera, m
d_a	– średnia arytmetyczna średnica pęcherzy, m
d_i	– średnica pęcherza i-tej klasy, m
d_O	– średnica otworu, m
D_{sp}	– średnica dyszy dystrybutora gazu, m
E_0	– współczynnik wzbogacenia, -
F	– siła oddziałująca na układ wagowy, N
F	– pole przekroju kolumny, m^2
G	– potencjał termodynamiczny, J
g	– przyspieszenie ziemskie, $m \cdot s^{-2}$
H	– wysokość kolumny, m
h_1	– wysokość warstwy barbotażowej nad poziomem zamontowania rurki piezometrycznej 1
h_2	– wysokość warstwy barbotażowej nad poziomem zamontowania rurki piezometrycznej 2
h_K	– wysokość warstwy barbotażowej między poziomem wprowadzenia roztworu i poziomem poboru próby, m
h_{kr}	– wysokości zainstalowania króćców, nad dystrybutorem gazu, m
h_{L1}	– wysokość słupa cieczy w rurce piezometrycznej 1

h_{L2}	– wysokość słupa cieczy w rurce piezometrycznej 2
k_p	– współczynnik podziału, m
k	– stała szybkości separacji pianowej, min^{-1}
k_0	– stała szybkości separacji pianowej, wartość odniesienia, min^{-1}
l	– grubość lameli, m
L	– średnia prędkość przepływu cieczy w pianie, $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
L_z	– długość zwilżania, m
n	– liczba kapilar zastępczych w suchej pianie, m^{-2}
n_i	– liczba pęcherzy o średnicy d_i , -
N	– liczba tworzących się pęcherzy w jednostce czasu, s^{-1}
P_{atm}	– ciśnienie atmosferyczne, Pa
R	– stała gazowa, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r	– promień krzywizny, m
r_1, r_2	– promienie krzywizny prostopadłych względem siebie przekrojów normalnych, dla których promienie krzywizny przyjmują wartości ekstremalne, m
R_τ	– stopień wyflotowania po czasie flotacji τ , -
R_∞	– stopień wyflotowania w stanie równowagi, -
S	– powierzchnia rozdziału faz, m^2
t	– czas, s
T	– temperatura, K
u	– prędkość przepływu pęcherza w łańcuchu, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
u_G	– pozorna prędkość przepływu gazu w kolumnie, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
u_L	– pozorna prędkość przepływu cieczy, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
u_{Lp}	– średnia prędkość przepływu cieczy w pianie, $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
V	– objętość roztworu surowego w kolumnie barbotażowej, m^3
V_{Ll}	– objętość cieczy lamelarniej w jednostce objętości piany, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
V_G	– objętościowe natężenie przepływu gazu, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
V_{GR}	– objętościowe natężenie przepływu gazu wskazywane przez rotametr, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{V}_K$	– objętościowe natężenie przepływu kondensatu piany, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
V_K	– objętość kondensatu piany, m^3
V_W	– objętość cieczy wyczerpanej w kolumnie barbotażowej, m^3
x	– stężenie substancji powierzchniowo czynnej w roztworze, $\text{mol} \text{m}^{-3}$
x_i	– ułamek masowy składnika i – tego, -
z	– wysokość warstwy piany, m
z_0	– poziom odniesienia, m

SYMBOLE GRECKIE

Δh	– różnica wskazań rurek piezometrycznych, m
ΔP	– nadciśnienie powietrza względem atmosferycznego, Pa
ΔP	– różnica ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni, Pa
$\Delta \rho$	– różnica wartości gęstości cieczy i gazu, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Γ	– nadmiar powierzchniowy, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
Γ_i	– nadmiar powierzchniowy substancji, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
δ	– średnica pęcherzy gazu, m
ε	– stopień zatrzymania gazu, -
ε_G	– ułamek objętościowy gazu w pianie, -
ε_L	– ułamek objętościowy cieczy w pianie, -
μ_G	– współczynnik lepkości dynamicznej gazu, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
μ_i	– potencjał chemiczny, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

μ_L	– współczynnik lepkości dynamicznej cieczy, $\text{Pa}\cdot\text{s}$
ν_L	– współczynnik lepkości kinematycznej cieczy, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
θ	– kąt zwilżania, rad
ρ_G	– gęstość gazu, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_L	– gęstość cieczy, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ	– napięcie powierzchniowe, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
σ_0	– napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze odniesienia, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
σ_i	– napięcie powierzchniowe składnika i-tego, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
σ_s	– odchylenie standardowe,-
τ	– czas flotacji, s

INDEKSY DOLNE I GÓRNE

B	– dotyczy białek
BS	– dotyczy białek serwatkowych
BM	– dotyczy białek mlecznych
0	– dotyczy stanu początkowego lub stanu odniesienia
∞	– dotyczy stanu równowagi,
l	– dotyczy cieczy lamelarniej,
G	– dotyczy gazu,
i	– dotyczy składnika i-tego,
k	– dotyczy kolumny,
K	– dotyczy kondensatu piany,
Kr	– dotyczy króćca,
L	– dotyczy cieczy,
M	– dotyczy cieczy lamelarniej,
W	– dotyczy cieczy wyczerpanej,
τ	– dotyczy czasu flotacji.

SUBSTANCJE

A	– dodatek, addytyw
AG	– agar
B	– białka
BM	– białka mleczne
BS	– białka serwatkowe
CMC	– sól sodowa karboksymetylocelulozy
CTE	– cytrynian trietylu
GAR	– guma arabska
GKS	– guma ksantanowa
GKY	– guma karaya
KAR	– karagen
PRO	– białko
PS	– palmitynian sodu
SLS	– laurylosulfonian sodu
WS	– węglan sodu

1. WPROWADZENIE. CEL PRACY

Serwatkę do niedawna traktowano jako odpad [77]. Głównymi składnikami serwatki są białka serwatkowe, laktoza, substancje mineralne i woda, pozostała po wypłukiwaniu skrzepu kazeinowego. Pełniejsze wykorzystanie składników mleka [48] poprzez odzyskiwanie białka [8] z serwatki obecnie w dużym stopniu stanowiącej odpad [55, 77, 157, 192] przełożyłoby się jednocześnie na wzrost zysku ze sprzedaży i zmniejszenie obciążenia środowiska ściekami [75]. Dla ścieków mleczarskich charakterystyczne są wysokie wartości współczynników ChZT i BZT₅, które wynoszą odpowiednio 5312 i 2397 mgO₂·dm⁻³ w zakładach prowadzących obróbkę serwatki oraz 20559 i 5328 mgO₂·dm⁻³, w zakładach nieprzetwarzających serwatki [81, 87, 150]. Na biodegradację 1 dm³ serwatki wymagane jest od 10 do 100 razy więcej tlenu niż dla zwykłych ścieków bytowo - gospodarczych. Oznacza to, że każde 50 m³ serwatki odpowiada globalnej ilości ścieków wytworzonych w ciągu jednego dnia przez miasto liczące czterdzieści tysięcy mieszkańców. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, najwyższa dopuszczalna wartość wskaźnika ChZT dla podczyszczonych ścieków przemysłowych nie może przekraczać 125 mgO₂·dm⁻³ [133]. Zagospodarowanie serwatki pozwoli zminimalizować koszty związane z oczyszczaniem ścieków i koszty środowiskowe [14]. W raporcie BAT [133] przygotowanym na zlecenie Ministerstwa Środowiska, już w 2005, sugerowano, że konieczne jest przetwarzanie serwatki jeszcze na terenie zakładu w celu minimalizacji jej niekorzystnego wpływu na środowisko naturalne. W raporcie sugerowano ponadto, że procesy separacyjne umożliwiają usunięcie zanieczyszczeń [176], a wstępne podczyszczenie strumieni poprodukcyjnych, za pomocą flotacji, może być łatwą metodą otrzymywania osadów, które mogą zostać przeznaczone na cele paszowe. Niestety, z uwagi na wysokie koszty inwestycyjne instalacji, odzyskiwanie białka z serwatki nie jest powszechnie prowadzone w zakładach przemysłu mleczarskiego. Dlatego też przetwórstwo serwatki jest rosnącym problemem w branży mleczarskiej [84, 85, 136].

Proces separacji pianowej można prowadzić w kolumnie barbotażowej, która odznacza się niezbyt wysokimi kosztami inwestycyjnymi [81, 198]. Kolumna taka może pracować w układzie półperiodycznym lub ciągłym [139]. Wartości temperatury i ciśnienia są bliskie występującym w warunkach atmosferycznych [77, 82], co sprzyja zachowaniu aktywności biologicznej białek [85, 126].

Celem niniejszej pracy jest dokonanie oceny skuteczności oddzielania białek serwatkowych i mlecznych z roztworów wodnych metodą separacji pianowej oraz zbadanie możliwości podniesienia wydajności separacji pianowej poprzez wprowadzenie do roztworu substancji dopuszczonych ustawą do stosowania w produktach żywnościowych.

2. AKTUALNY STAN WIEDZY

2.1. Separacja pianowa

Separacja pianowa jest jedną z metod wykorzystujących właściwości powierzchni międzyfazowej do selektywnego wydzielania składników z roztworów [15, 25]. Technika ta opiera się na selektywnej adsorpcji na granicy faz gaz – ciecz związków wykazujących aktywność powierzchniową [58]. Proces jest prowadzony w kolumnie barbotażowej, a adsorpcja flotowanych substancji zachodzi na powierzchni pęcherzy powietrza wznoszących się przez warstwę cieczy. Dlatego też niezwykle ważne staje się rozwinięcie powierzchni pęcherze gazu – ciecz. Składnik flotowany jest transportowany na powierzchni pęcherzy do piany tworzącej się nad lustrem cieczy [144].

Warto w tym miejscu wspomnieć, że doświadczalnie separację pianową po raz pierwszy w roku 1937 zastosował Schulz do wydzielenia hemoglobiny z serum [169].

2.1.1. Podstawy fizykochemiczne procesu

W procesie separacji pianowej powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz decyduje o wykorzystywanej w procesie flotacji pojemności adsorpcyjnej. Najczęściej substancje o budowie amfipatycznej tworzą adsorpcyjną warstwę monomolekularną na powierzchni pęcherza gazu [132]. W niniejszej rozprawie rozważana jest separacja pianowa białek z ich wodnych roztworów, a więc roztworów cząsteczek wykazujących tendencję do gromadzenia się na powierzchni rozdziału faz.

W cząsteczce białek występują grupy decydujące o właściwościach powierzchniowych. Są to grupy: hydroksylowe, karboksylowe, tiolowe oraz pierwszo- drugo- i trzeciorzędowe grupy aminowe, orientujące się do warstwy polarnej tj. wody oraz łańcuchy węglowodorowe orientujące się do warstwy niepolarniej tj. gazu. Napięcie powierzchniowe roztworów substancji powierzchniowo czynnych jest niższe niż napięcie powierzchniowe wody [37]. Przyjmuje się [136], że substancja powodująca obniżenie napięcia powierzchniowego wody z 72 do 35 mN·m⁻¹, wykazuje znaczące właściwości powierzchniowo czynne.

Różnica stanów energetycznych cząsteczek znajdujących się w rdzeniu cieczy i cząsteczek na powierzchni gaz – ciecz skutkuje wyższym ciśnieniem we wnętrzu pęcherza gazu niż w otaczającej cieczy. W pobliżu powierzchni międzyfazowej równowaga tych sił jest zakłócona, co powoduje powstanie błony powierzchniowej o grubości rzędu 10 Å [205].

Napięcie powierzchniowe zależy od rodzaju cieczy, temperatury i w niewielkim stopniu od ciśnienia [185]. Ze wzrostem temperatury wzrasta energia kinetyczna cząsteczek, a co za tym idzie maleje napięcie powierzchniowe [139]

$$\sigma = \sigma_0(1 - bT) \quad (2.1)$$

gdzie:

- σ - napięcie powierzchniowe w temperaturze T, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
- σ_0 - napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze odniesienia, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
- b - stała empiryczna, K^{-1}
- T - temperatura, K

Skutkiem napięcia powierzchniowego po obu stronach zakrzywionej powierzchni pęcherza gazu występuje różnica ciśnień [145]. Różnicę tę opisuje równanie Younga i Laplace'a [131]

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.2)$$

gdzie:

- r_1, r_2 - promienie krzywizny prostopadłych względem siebie przekrojów normalnych, dla których promienie krzywizny przyjmują wartości ekstremalne, m

Jeśli pęcherze wznoszące się w warstwie cieczy mają kształt kuli, czyli $r_1 = r_2$, różnicę ciśnień można obliczyć następująco [2, 42, 46]

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.3)$$

gdzie:

- ΔP - różnica ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni, Pa
- r - promień krzywizny, m

Napięcie powierzchniowe wieloskładnikowego układu doskonałego jest wielkością addytywną [41]

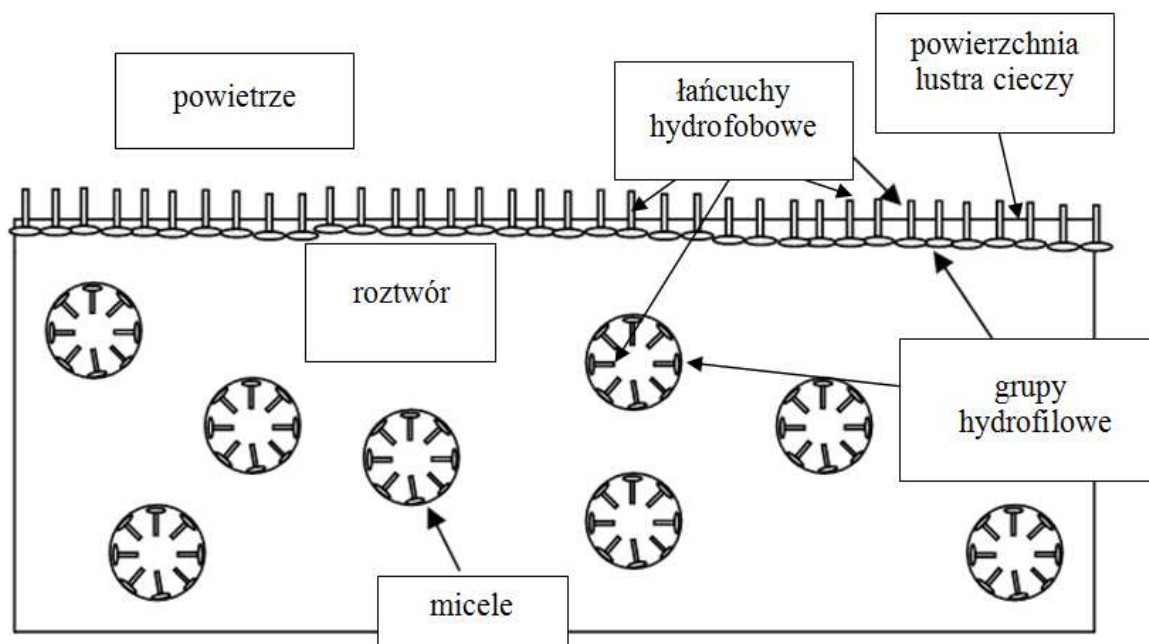
$$\sigma = \sum x_i \sigma_i \quad (2.4)$$

gdzie:

- x_i - ułamek masowy składnika i-tego,
- σ_i - napięcie powierzchniowe składnika i-tego, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

Napięcie powierzchniowe roztworów rzeczywistych nie jest liniowo zależne od składu [171], ponieważ budowa warstwy powierzchniowej roztworów wodnych wynika z oddziaływań takich jak wiązania wodorowe, siły van der Waalsa oraz oddziaływania typu dipol - dipol. Dodanie do roztworu surfaktantu cząsteczek białka, wpływa na zmianę napięcia powierzchniowego roztworu, zależnie od stężeń surfaktantu i białka [58].

Adsorpcja cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej w warstwie powierzchniowej powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu [186], aż do osiągnięcia wartości krytycznego stężenia micelnego (CMC) [58]. Powyżej tego stężenia tworzą się skupiska cząsteczek związku powierzchniowo czynnego (Rys. 2.1.) tzw. micelle [128]. Micelle najczęściej przyjmują m. in. kształt kulisty, gdyż spośród brył o danej objętości, kula ma najmniejszą powierzchnię. Obecność miceli może powodować występowanie skokowych zmian właściwości roztworu [171].



Rys. 2.1. Struktura roztworu substancji powierzchniowo czynnej powyżej CMC.

Tworzenie miceli ogranicza zakres stosowalności substancji powierzchniowo czynnej do stężeń niższych niż CMC. Jest to tym bardziej uzasadnione, że zwiększenie zawartości substancji powierzchniowo czynnej powyżej krytycznego stężenia micelnego, nie wywiera wpływu na wartość napięcia powierzchniowego [141].

Napięcie powierzchniowe jest bezpośrednio związane ze zdolnościami adsorpcyjnymi [58]. Wskutek adsorpcji cząsteczek białka na powierzchni rozdziału faz zmienia się jego potencjał termodynamiczny w roztworze, ponieważ cząsteczki białka na powierzchni cieczy

mają inny potencjał termodynamiczny niż cząsteczki w rdzeniu cieczy. Przebieg adsorpcji cząsteczek białka na powierzchni międzyfazowej zależy od szybkości dyfuzji cząsteczki z głębi roztworu do powierzchni międzyfazowej [135], adsorpcji na powierzchni oraz zdolności cząsteczki do organizacji grup hydrofilowych i hydrofobowych po zaadsorbowaniu się [141]. Towarzysząca temu zmiana potencjału jest równa pracy przeniesienia cząsteczki białka z roztworu na powierzchnię międzyfazową [42, 92]. Zależność pomiędzy nadmiarem powierzchniowym Γ_i substancji, jej potencjałem chemicznym i napięciem powierzchniowym opisuje równanie izotermy adsorpcji Gibbsa [2, 41]

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \mu_i} \right)_{T,p} \quad (2.5)$$

gdzie:

- Γ_i - nadmiar powierzchniowy substancji, mol m^{-2}
- σ_i - napięcie powierzchniowe, N m^{-1}
- μ_i - potencjał chemiczny, J mol^{-1}

2.1.2. Opis wyników procesu separacji pianowej

Miarą pracy wykonanej przez układ w celu rozbudowy powierzchni międzyfazowej w przypadku roztworu idealnego jest zmiana napięcia powierzchniowego. Zmiana potencjału termodynamicznego jest równa tej pracy, zatem można zapisać, że chwilowy współczynnik podziału składnika wzbogacanego między rdzeniem fazy ciekłej i powierzchnią międzyfazową gaz - ciecz jest równy [145]

$$k_p = \frac{\Gamma}{c_m} = \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{dc_m} \quad (2.6)$$

gdzie:

- σ - napięcie powierzchniowe, N m^{-1}
- Γ - nadmiar powierzchniowy, mol m^{-2}
- k_p - współczynnik podziału, m
- c_m - stężenie molowe substancji powierzchniowo czynnej w roztworze, mol m^{-3}

Z powyższej definicji wynika, że współczynnik podziału przyjmuje tym wyższą wartość, im niższe jest stężenie substancji. W konsekwencji wzbogacenie lub rozdzielanie składników roztworów metodą separacji pianowej jest najbardziej efektywne w przypadku roztworów o niskim stężeniu nieprzekraczającym $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [171].

Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia jest najsilniejsza w otoczeniu punktu izoelektrycznego. Zatem uzyskaniu wysokich wartości współczynnika podziału

sprzyja realizacja procesu w obszarze bliskim punktowi izoelektrycznemu. Wong i in. [198] zaobserwowali najwyższe współczynniki wzbogacenia w okolicach punktu izoelektrycznego dla separacji pianowej białek. Jednakże inni badacze otrzymali najniższe współczynniki wzbogacenia w punkcie izoelektrycznym [198]. W roztworach białek serwatkowych maksymalną wartość nadmiaru powierzchniowego obserwuje się w okolicach punktu izoelektrycznego. W celu uzyskania wysokich stężeń białka w kondensacie piany konieczne jest prowadzenie procesu właśnie w tym obszarze.

Brown i in. [20] podczas ciągłej separacji pianowej β -kazeiny stwierdzili, że zastosowanie spieku o małych średnicach porów, skutkuje powstawaniem drobnych pęcherzy przepływającego powietrza i szybszą flotacją. Wong i in. [198] zaobserwowali silną zależność pomiędzy wielkością powierzchni międzyfazowej, determinowaną przez wielkość pęcherzy przepływającego gazu, a wyflotowaniem białka z roztworu.

Tym wyższy jest współczynnik wzbogacenia białek, im niższe są wartości stężenia białek w roztworze poddawany flotacji, niższe prędkości przepływu gazu i cieczy oraz im wyższa jest warstwa piany nad lustrem cieczy. Stwierdzono także [20], że wypienianie ma niewielki wpływ na strukturę β -kazeiny, która wykazuje sprężysty charakter. Brown i in. [21] zaobserwowali wpływ wypieniania na strukturę lizozymu [20]. W wyniku tych prac doprowadzono do rozdzielenia białek o różnych strukturach tj. β -kazeiny i lizozymu [21].

Między wartościami chwilowych współczynników podziału i wzbogacenia zachodzi następująca zależność

$$k = l(E_0 - 1) \quad (2.7)$$

gdzie:

l – grubość lameli, m
 $E_0 = C_K/C_0$ – współczynnik wzbogacenia, -

Jeżeli piana jest homogeniczna, a pęcherze kuliste, to można wykazać, że współczynnik wzbogacenia rośnie ze spadkiem średnicy pęcherzy i objętości cieczy lamelarnej [171].

$$E_0 = \frac{6k}{V_{Ll}\delta} + 1 \quad (2.8)$$

gdzie:

δ – średnica pęcherzy gazu, m
 V_{Ll} – objętość cieczy lamelarnej w jednostce objętości piany, $m^3 \cdot m^{-3}$

2.1.3. Przepływ cieczy przez warstwę piany

Nad roztworem poddawany flotacji powstaje piana. W przepływającej ku górze pianie występuje przepływ cieczy ku dołowi w kapilarach Plateau [13, 121].

Haas i Johnson [171] opracowali model przepływu cieczy w strumieniu piany płynącej ku górze. Model zakłada matematyczne właściwości układu kapilar Plateau, wprowadza współczynniki korekcyjne kompensujące różnice między ociekaniem modelowym, a rzeczywistym oraz dyskutuje różnice ciśnień wynikające z różnych krzywizn elementów składowych piany w porównaniu z wartością ciśnienia hydrostatycznego.

Dla przepływu ustalonego średnią prędkość przepływu cieczy u_L przez kapilary Plateau opisuje zależność Poiseuille'a

$$u_{Lp} = \frac{\rho_L g \varepsilon_G d^2}{32\mu} \quad (2.9)$$

gdzie:

- d – średnica zastępcza układu kapilar, m
- u_{Lp} – średnia prędkość przepływu cieczy, $m \cdot s^{-1}$
- μ – współczynnik lepkości dynamicznej cieczy, $Pa \cdot s$
- ρ_L – gęstość cieczy, $kg \cdot m^{-3}$
- ε_G – ułamek objętościowy gazu w pianie, -

Ułamek powierzchni przekroju kolumny dostępny dla przepływu cieczy wynosi $1 - \varepsilon_G$. Przyjmując, że warstwa barbotażowa składa się z n kapilar zastępczych o średnicy d można zapisać wyrażenie

$$1 - \varepsilon_G = \frac{n\pi d^2}{4F} \quad (2.10)$$

Haas i Johnson [171] wyprowadzili zależność na pozorną prędkość przepływu cieczy w pianie dla przepływu ustalonego

$$u_{Lp} = \frac{\rho_L g}{32\mu} \frac{4}{\pi b^2} (1 - \varepsilon_G)^2 - \frac{u_G (1 - \varepsilon_G)}{\varepsilon_G} \quad (2.11)$$

gdzie:

- F – pole przekroju kolumny, m^2
- u_{Lp} – średnia prędkość przepływu cieczy w pianie, $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
- n – liczba kapilar zastępczych w suchej pianie, m^{-2}
- u_G – prędkość przepływu gazu, $m \cdot s^{-1}$
- b – współczynnik proporcjonalności, $b = 1,5$

Dla przepływu nieustalonego średnia prędkość przepływu cieczy w pianie jest funkcją czasu i położenia [171]

$$u_{lp}(t, z) = \frac{\rho_L g}{32\mu} \frac{4}{\pi b^2} (1 - \varepsilon_G)^2 \quad (2.12)$$

Różniczkowy bilans materiałowy można zapisać następująco

$$\frac{\partial \varepsilon_L}{\partial t} = \frac{\partial u_{lp}}{\partial z} \quad (2.13)$$

gdzie:

$\varepsilon_L = 1 - \varepsilon_G$ – stopień zatrzymania cieczy w warstwie piany, -

t – czas, s

z – wysokość warstwy piany, m

Rozwiązaniem równań 2.12 i 2.13 jest

$$u_{lp}(t, z) = \frac{\rho_L g}{32\mu} \frac{4}{\pi b^2} \left[\frac{(1 - \varepsilon_G)_{(t_0, z_0)} - \frac{1}{2} c T_0 \left(\frac{\pi b^2}{4} \frac{32\mu}{\rho_L g} \right) (z - z_0)}{c T_0 (t - t_0) + 1} \right] \quad (2.14)$$

gdzie:

$c T_0$ – stała całkowania uwzględniająca czas odniesienia, -

z_0 – wysokość odniesienia [171] dolna powierzchnia warstwy piany, m

ε_G – stopień zatrzymania gazu, -

2.1.4. Przepływ gazu przez kolumnę barbotażową

W procesach wymiany masy główny opór jest często zlokalizowany po stronie cieczy. O przebiegu procesu decyduje wówczas szybkość wnikania masy w fazie ciekłej. Do pewnego stopnia można wpływać na szybkość wnikania masy rozpraszając gaz w cieczy, a więc rozwijając powierzchnię międzyfazową. Procesem umożliwiającym rozwinięcie powierzchni międzyfazowej jest barbotaż, przy czym w miarę zmniejszania średnicy pęcherzyków w przepływie barbotażowym zwiększa się zawartość gazu zdyspergowanego w cieczy [74].

W obszarze barbotażu swobodnego każdy pęcherz gazu wznoszący się w kolumnie płynie oddzielnie. Ponadto pęcherze gazowe powstałe w obszarze niskich prędkości liniowych przepływu gazu mają kształt zbliżony do kulistego [139, 173]. Warunkiem

oderwania pęcherza od kapilary jest pokonanie siły napięcia powierzchniowego. Na tworzący się w pojedynczej kapilarze pęcherz gazu działają jednocześnie siły napięcia powierzchniowego [2], wyporu oraz ciężkości [3, 44, 131, 175]

$$\pi d_0 \sigma = \frac{\pi \delta^3 g}{6} (\rho_L - \rho_G) \quad (2.15)$$

Średnica pęcherza w obszarze barbotażu swobodnego wynosi

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{6 d_0 \sigma}{g (\rho_L - \rho_G)}} \quad (2.16)$$

gdzie:

- δ - średnica pęcherza, m
- d_0 - średnica otworu, m
- g - przyspieszenie ziemskie, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
- ρ_L - gęstość cieczy, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- ρ_G - gęstość gazu, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

W obszarze barbotażu swobodnego średnica powstającego pęcherza gazu nie zależy od objętościowego natężenia przepływu gazu. Jednakże ze wzrostem tego strumienia powstaje coraz więcej pęcherzy, które w konsekwencji znajdują się w niewielkiej odległości. Kiedy odległość między pęcherzami spadnie do zera, rozpoczyna się barbotaż łańcuchowy [82]. Prędkość łańcucha można opisać zależnością

$$u = N \cdot \delta \quad (2.17)$$

gdzie:

- N - liczba tworzących się pęcherzy w jednostce czasu, s^{-1}

Objętość pojedynczego pęcherza wynosi

$$V = \frac{\pi \cdot \delta^3}{6} \quad (2.18)$$

Zatem w obszarze barbotażu łańcuchowego średnica pęcherza jest zależna od objętościowego natężenia przepływu

$$\delta = \sqrt{\frac{6V_G}{\pi u}} \quad (2.19)$$

gdzie:

δ - średnica pęcherza, m

u - prędkość przepływu pęcherza w łańcuchu, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Jeśli miejsca wypływu pęcherzy znajdują się wystarczająco daleko od siebie, by nie dochodziło do koalescencji pęcherzy [1, 6] opuszczających kapilary, średnicę pęcherzy w łańcuchu można opisać równaniem 2.20 dla przepływu laminarnego i równaniem 2.21 dla przepływu burzliwego [171, 173, 175].

$$\delta = \left[\frac{108\mu}{\pi g (\rho_L - \rho_G)} V_G \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2.20)$$

$$\delta = \left[\frac{72\rho_L}{\pi^2 g (\rho_L - \rho_G)} V_G^2 \right]^{\frac{1}{5}} \quad (2.21)$$

gdzie:

V_G - objętościowe natężenie przepływu gazu, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

μ - współczynnik lepkości dynamicznej cieczy, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

Porównując średnice pęcherzy w łańcuchu (z równań 2.20 i 2.21) ze średnicą pęcherza opuszczającego kapilarę w zakresie barbotażu swobodnego (równanie 2.18), otrzymuje się krytyczną wartość objętościowego natężenia przepływu gazu, dla której barbotaż laminarny swobodny przechodzi w barbotaż laminarny łańcuchowy

$$V_{Gkryt.} = \frac{\pi 6^{\frac{1}{3}} (d\sigma)^{\frac{4}{3}}}{18\mu[(\rho_L - \rho_G)g]^{\frac{1}{3}}} \quad (2.22)$$

i dla której barbotaż burzliwy swobodny przechodzi w barbotaż burzliwy łańcuchowy

$$V_{Gkryt} = \left(\frac{\pi(\rho_L - \rho_G)gd^5\sigma^5}{48\rho_L} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (2.23)$$

Kształty tworzących się pęcherzy gazowych wpływają na procesy koalescencji i rozpadu, odgrywają znaczącą rolę w opisie zjawiska wymiany masy na powierzchni

międzyfazowej. Mniejsze pęcherze charakteryzują się niższą prędkością przepływu, dłużej przebywają w warstwie barbotażowej i stąd stopień zatrzymania gazu w przypadku małych pęcherzy jest wyższy niż w przypadku dużych.

W literaturze występują informacje, że już bardzo małe pęcherze, o objętości poniżej $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ wykazują kształt odbiegający od kulistego [44, 154]. Ogólnie przyjmuje się, że gdy pęcherze gazu osiągają rozmiary powyżej 1 mm, tracą swój kulisty kształt, stają się spłaszczone w kierunku ruchu, przyjmując kształt elipsoidalny. Powyżej 6 mm elipsoida staje się nieregularna, a powyżej 17 mm mówi się [173, 175] o pęcherzach w kształcie czaszy kulistej lub pocisku.

Ze wzrostem objętościowego natężenia przepływu gazu przez kolumnę barbotażową, można zaobserwować stopniowe zmiany w charakterze przepływu. W zasadzie tylko dla niskich przepływów gazu obserwuje się pojedyncze, kuliste pęcherze gazowe. Wzrost strumienia objętości gazu sprzyja koalescencji pęcherzy oraz powstawaniu pęcherzy nieregularnego kształtu [28].

Prowadzone są badania mające na celu określenie zmian rozkładu wielkości pęcherzy przepływających przez warstwę cieczy [63] i badania nad zależnością pomiędzy wielkością pęcherzy i ich prędkością przepływu [192]. Proponowane są zależności na obliczanie wielkości powierzchni międzyfazowej w zależności od parametrów procesowych i składu flotowanych roztworów substancji [39, 66, 113, 155].

2.1.4.1. Stopień zatrzymania gazu

Stopień zatrzymania gazu jest to stosunek objętości gazu do objętości mieszaniny dwufazowej gaz – ciecz, w której gaz jest zawarty. Zatrzymanie gazu w kolumnie barbotażowej było badane przez wielu autorów [4, 5, 29, 33, 43, 44, 49, 53, 60, 61, 62, 69, 71, 93, 95, 109, 124, 130, 139, 140, 158, 164, 166, 170, 179, 183, 199, 202]. Badano wpływ prędkości przepływów gazu i cieczy, konstrukcji aparatu i właściwości fizykochemicznych przepływających faz [29, 139]. Stwierdzono, że na stopień zatrzymania gazu w kolumnie barbotażowej znaczący wpływ ma prędkość przepływu gazu [71, 124]. Poniżej podano korelacje służące do obliczania zatrzymania gazu w kolumnach barbotażowych.

1. Hikita [60]

$$\varepsilon_G = 0,672 \left(\frac{u_G \mu_L}{\sigma_L} \right)^{0,578} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0,131} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,062} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0,107} \quad (2.24)$$

1. Hikita i Kikukawa [61]

$$\varepsilon_G = 0,505 u_G^{0,47} \left(\frac{0,001}{\mu_L} \right)^{0,05} \left(\frac{0,072}{\sigma_L} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.25)$$

2. Akita i Yoshida [4]

$$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)^4} = 0,2 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{\frac{1}{8}} \left(\frac{gD^3}{v_L^2} \right)^{\frac{1}{12}} \left(\frac{u_G}{\sqrt{gD}} \right) \quad (2.26)$$

4. Sada i in. [166]

$$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)^4} = 0,32 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{0,21} \left(\frac{gD^3}{v_L^2} \right)^{0,086} \left(\frac{u_G}{\sqrt{gD}} \right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,068} \quad (2.27)$$

5. Schumpe i Deckwer [170]

$$\varepsilon_G = 0,2 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{1,13} \left(\frac{gD^3}{v_L^2} \right)^{0,11} \left(\frac{u_G}{\sqrt{gD}} \right)^{0,54} \quad (2.28)$$

6. Mouza i in. [130]

$$\varepsilon_G = 0,001 \left[\left(\frac{gD^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{2,2} \left(\frac{gD^3}{v_L^2} \right)^{0,1} \left(\frac{u_G}{\sqrt{gD}} \right) \frac{D_{sp}}{D} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (2.29)$$

7. Kumar i in. [109]

$$\varepsilon_G = 0,728 u_G \left(\frac{\rho_L^2}{g \sigma_L \Delta \rho} \right)^{\frac{1}{4}} - 0,485 \left[u_G \left(\frac{\rho_L^2}{g \sigma_L \Delta \rho} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 + 0,0975 \left[u_G \left(\frac{\rho_L^2}{g \sigma_L \Delta \rho} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^3 \quad (2.30)$$

8. Roustan i in. [158]

$$\frac{\varepsilon_G}{1-\varepsilon_G} = 0,65 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{0,25} \left(\frac{u_G}{\sqrt{gD}} \right) \quad (2.31)$$

9. Joshi i Sharma [69]

$$\varepsilon_G = \frac{u_G}{0,3 + 2u_G} \quad (2.32)$$

10. Godbole i in. [49]

$$\varepsilon_G = 0,239u_G^{0,634}D^{0,5} \quad (2.33)$$

11. Kawase i Moo - Young [93]

$$\varepsilon_G = 1,07 \left(\frac{u_G}{\sqrt{gD}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.34)$$

12. Kelkar [95]

$$\varepsilon_G = 0,475u_G^{0,37} \quad (2.35)$$

13. Hammer [53]

$$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)} = 0,4 \left(\frac{u_G \mu_L}{\sigma_L} \right)^{0,87} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0,27} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,17} \quad (2.36)$$

14. Sotelo [179]

$$\varepsilon_G = 0,115 \left(\frac{u_G \mu_L}{\sigma_L} \right) \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0,368} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,376} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{-0,344} \quad (2.37)$$

gdzie:

- D - średnica kolumny, m
- D_{sp} - średnica dyszy dystrybutora gazu, m
- g - przyspieszenie ziemskie, m·s⁻²
- u_G - pozorna prędkość przepływu gazu, m·s⁻¹
- ε_G - stopień zatrzymania gazu, -
- ρ_G - gęstość gazu, kg·m⁻³
- ρ_L - gęstość cieczy, kg·m⁻³
- μ_G - lepkość dynamiczna gazu, Pa·s
- μ_L - lepkość dynamiczna cieczy, Pa·s
- ν_L - lepkość kinematyczna cieczy, m²·s⁻¹
- σ_L - napięcie powierzchniowe cieczy, N·m⁻¹
- Δρ - różnica gęstości cieczy i gazu, kg·m⁻³

Wszystkie cytowane korelacje opisujące wartość stopnia zatrzymania gazu mają charakter empiryczny, dlatego też duże rozbieżności w wartościach wykładników potęg są zrozumiałe. Przedstawione powyżej równania odnoszą się do kolumn barbotażowych o różnej geometrii, innych reżimach pracy i składach stosowanych roztworów. Ich analiza pozwala jednak stwierdzić, że pozorna prędkość przepływu gazu jest czynnikiem silnie wpływającym na zatrzymanie gazu w kolumnie barbotażowej. Joshi i Sharma [69] oraz Sotelo [179]

twierdzą, że stopień zatrzymania gazu jest wprost proporcjonalny do pozornej prędkości przepływu powietrza. Hikita [60], Hikita i Kikukawa [61], Kawalec – Pietrenko [72], Mouza i in. [130], Schumpe i Deckwer [170], Godbole i in. [49], Kawase i Moo - Young [93] i Kelkar [95] wskazują, że zależność stopnia zatrzymania gazu od prędkości przepływu gazu ma charakter potęgowy, a wykładnik potęgi wynosi odpowiednio: 0,578, 0,47, 0,64, 0,6(6), 0,54, 0,634, 0,3(3), 0,37. Akita i Yoshida [4] oraz Sada i in. [166] wskazują, że wyrażenie $\varepsilon_G / (1 - \varepsilon_G)^4$, jest proporcjonalne do prędkości przepływu gazu, podobnie jak Roustan [158] i Hammer [53], wskazują wyrażenie $\varepsilon_G / (1 - \varepsilon_G)$. Kumar [109] ujął zależność prędkości pozornej i zatrzymania gazu w postaci wielomianu. W każdym z wymienionych przypadków wartość pozornej prędkości przepływu gazu jest istotnym parametrem procesowym wpływającym na zatrzymanie gazu w kolumnie barbotażowej.

Jedynie czterech autorów uwzględnia gęstość gazu w korelacjach dotyczących zatrzymania gazu. Hikita [60] i Sotelo [179] określili, że stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do gęstości gazu w potęgach 0,062 i 0,376. Sada i in. [166] oraz Hammer [53] wpływ stopnia zatrzymania gazu na przedstawione przez nich wyrażenia, ujęli w potęgach 0,068 i 0,17. W cytowanych publikacjach stwierdzono, że wzrost gęstości gazu sprzyja rozbijaniu pęcherzy, co z kolei wpływa na wzrost zatrzymania gazu. Jednocześnie jedynie Sotelo [179] oraz Hikita [60] rozważają wpływ lepkości gazu na stopień zatrzymania gazu.

W wielu korelacjach ujęto napięcie powierzchniowe. Jedynie Sotelo [179] zaobserwował, że stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do napięcia powierzchniowego w potęgach 0,104, czyli wzrasta ze wzrostem napięcia powierzchniowego. W pozostałych korelacjach autorzy zgodnie stwierdzili, że zwiększenie napięcia powierzchniowego przyczynia się do wzrostu średnicy pęcherzy i zmniejszenia zatrzymania gazu. Wpływ napięcia powierzchniowego na wielkość stopnia zatrzymania gazu ujęto w tablicy 2.1.

Podobnie, w rozważaniach dotyczących lepkości cieczy, wszyscy autorzy zgodnie stwierdzili, że ze wzrostem lepkości wzrasta średnica pęcherzy, zaś stopień zatrzymania gazu maleje. Wpływ lepkości na stopień zatrzymania gazu w różnych korelacjach ujęto w tablicy 2.1.

Na podstawie przedstawionych korelacji stwierdzono (Tabl. 2.1.), że wpływ gęstości gazu na stopień zatrzymania gazu jest złożony. Z jednej strony wiadomo, że siła wyporu, jako siła napędowa ruchu pęcherzy jest proporcjonalna do gęstości cieczy, zatem wzrost gęstości

przyczynia się do zmniejszenia stopnia zatrzymania gazu. Z drugiej strony ze wzrostem gęstości zwiększa się bezwładność, co przyczynia się do rozbijania pęcherzy gazu i wzrostu stopnia zatrzymania gazu. W części przedstawionych powyżej korelacji pomija się gęstość cieczy, jako parametru wpływającego na zatrzymanie gazu. Hikita [60] oraz Sotelo [179] wskazują, że zatrzymanie gazu jest proporcjonalne do gęstości cieczy w potęgze odpowiednio -0,069 i -0,008. Roustan [158] i Hammer [53], wskazują, że wyrażenie $\varepsilon_G / (1 - \varepsilon_G)$ jest proporcjonalne do gęstości cieczy w potęgach: 0,25 i 0,1. W korelacji Kumara [109] zależność zatrzymania gazu i gęstości cieczy ma postać wielomianu. Akita i Yoshida [4] oraz Sada i in. [166] wskazują, że wyrażenie $\varepsilon_G / (1 - \varepsilon_G)^4$, jest proporcjonalne do gęstości cieczy w potęgach: 0,128 i 0,142. Jedynie w korelacjach Schumpe i Deckwer [170] oraz Mouza i in. [130], stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do gęstości cieczy w potęgach wyższych niż u pozostałych autorów, tj. 1,13 i 1,47. W tablicy 2.1. przedstawiono wpływ właściwości cieczy na zatrzymanie gazu.

Tabl. 2.1. Wpływ właściwości cieczy na zatrzymanie gazu.

Korelacja	Zatrzymanie gazu	Napięcie powierzchniowe	Gęstość cieczy	Lepkość cieczy
Hikita [60]	ε_G	$\sigma_L^{-0,185}$	$\rho_L^{-0,069}$	$\mu_L^{-0,053}$
Hikita i Kikukawa [61]	ε_G	$\sigma_L^{-0,667}$	ρ_L^0	$\mu_L^{-0,005}$
Akita i Yoshida [4]	$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4}$	$\sigma_L^{-0,125}$	$\rho_L^{0,292}$	$\mu_L^{-0,167}$
Sada i in.[166]	$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4}$	$\sigma_L^{-0,21}$	$\rho_L^{0,382}$	$\mu_L^{-0,172}$
Schumpe i Deckwer [170]	ε_G	$\sigma_L^{-1,13}$	$\rho_L^{1,35}$	$\mu_L^{-0,22}$
Mouza i in. [130]	ε_G	$\sigma_L^{-1,47}$	$\rho_L^{1,6}$	$\mu_L^{-0,13}$
Kumar i in. [109]	ε_G	$\sigma_L^{-0,75}$	$\rho_L^{1,5}$	μ_L^0
Roustan i in. [158]	$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)}$	$\sigma_L^{-0,25}$	$\rho_L^{0,25}$	μ_L^0
Hammer [53]	$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)}$	$\sigma_L^{-0,06}$	$\rho_L^{0,1}$	$\mu_L^{-0,21}$
Sotelo [179]	ε_G	$\sigma_L^{0,104}$	$\rho_L^{-0,008}$	$\mu_L^{-0,2}$

Ponadto wielu autorów [4, 49, 93, 130, 158, 166, 170] wprowadza do korelacji średnicę kolumny. W równaniu Akity i Yoshidy [4] oraz Roustana i in. [158] obecność średnicy służy jedynie analizie wymiarowej, gdyż suma wykładników potęg wynosi zero. W pozostałych korelacjach zwiększenie średnicy kolumny powoduje zwiększenie stopnia zatrzymania gazu. Jedynie w równaniu Kawase i Moo – Young [93] średnica kolumny jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia zatrzymania gazu. Ponadto Mouza i in. [130] wprowadzają do korelacji średnicę dyszy dystrybutora gazu. Jednakże większość autorów pomija ten parametr, ponieważ dopiero przy bardzo małych otworkach dystrybutora gazu mogą się tworzyć małe pęcherzyki, co znacząco wpływa na wartość stopnia zatrzymania gazu.

2.1.4.2. Powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz

W obliczeniach kolumn barbotażowych najistotniejsze są parametry takie jak: stopień zatrzymania gazu, średnica pęcherzy gazu [19] oraz powierzchnia kontaktu międzyfazowego [44, 139]. Wyznaczenie średnicy pojedynczego pęcherza wymaga wprowadzenia uśrednień. Jeśli kształt pęcherza różni się od kulistego konieczne jest opisanie go współczynnikiem kształtu [44, 156, 195].

Pośród metod pomiaru średnicy pęcherzy gazu można wyróżnić: pomiar sondami opornościowymi i pojemnościowymi, pomiar za pomocą tomografu optycznego, wykorzystując prześwietlanie badanego przekroju wiązką światła, a następnie pomiar natężenia światła przechodzącego oraz metody fotograficzne [110, 139, 165]. Aby uzyskać wiarygodną wartość średniej średnicy pęcherzy należy oznaczyć przynajmniej 200 pęcherzy [139, 197]. Jednakże Indrawati i in. [65] oznaczali nawet 800-1000 pęcherzy utrwalonych metodą fotograficzną, by uzyskać średnią średnicę. Dopiero oznaczenie 1024 pęcherzy daje poziom ufności 95 %.

Objętość pęcherza kulistego wynosi

$$V = \frac{\pi d^3}{6} \quad (2.38)$$

a jego powierzchnia

$$A = \pi d^2 \quad (2.39)$$

Jeśli w jednostce objętości jest N pęcherzy, to powierzchnia właściwa wynosi

$$a = \frac{6}{d} \quad (2.40)$$

gdzie:

a – powierzchnia właściwa, m^2m^{-3}

W przypadku, gdy główną rolę w procesie odgrywa powierzchnia kontaktu międzyfazowego gaz – ciecz do obliczeń powierzchni międzyfazowej stosuje się średnicę Sautera [9, 27, 28, 44, 76, 82, 92, 120, 150, 153].

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (2.41)$$

gdzie:

n – liczba pęcherzy o średnicy d_i w populacji, -

d_i – średnica pęcherza gazu, m

d_{32} – średnica Sautera, m

Gomez-Diaz i in. [51] wykazali, że średnica Sautera wyznaczona metodą fotograficzną, na podstawie zdjęć roju pęcherzy przyjmuje podobne wartości do średnicy Sautera wyznaczonej metodami automatycznymi. Automatyczne metody pomiaru często prowadzą do zaniżenia otrzymanej średnicy Sautera, ponieważ urządzenie analizujące w wyniku obróbki uzyskanego obrazu, dopasowuje granice pęcherzy do kształtu kulistego, pomijając możliwość deformacji [22]. Tymczasem zdjęcia roju pęcherzy zwykle zawierają dotykające się pęcherzyki, o nieregularnych kształtach, a krawędzie pęcherzy gazu nie zawsze są ostre [1, 111].

Dla pęcherzy elipsoidalnych oblicza się [52, 177] średnicę zastępczą, zdefiniowaną jako średnicę kuli o objętości równej objętości pęcherza.

$$d_i = \sqrt[3]{b_1^2 b_2} \quad (2.42)$$

gdzie:

b_1 – długość dłuższej osi elipsoidy, m

b_2 – długość krótszej osi elipsoidy, m

2.1.5. Właściwości piany

Wskutek przepływu pęcherzy powietrza przez warstwę roztworu białek, nad lustrem cieczy tworzy się piana [144]. Powstawanie piany zależy między innymi od napięcia powierzchniowego roztworu [31]. Czyste ciecze nie pienią się, piana powstaje tylko nad roztworami mieszanin substancji. [2, 47, 58]. Pianę trwałą otrzymuje się w roztworach

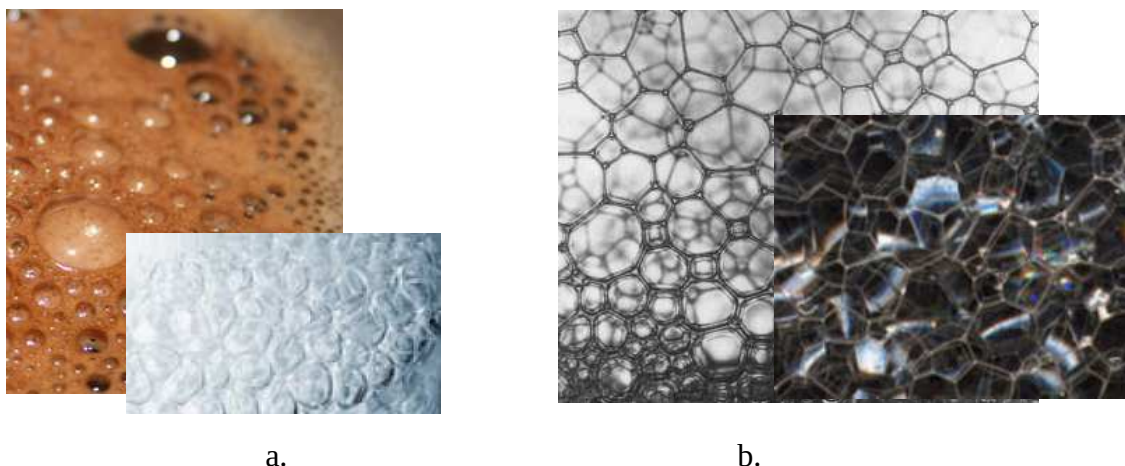
substancji, które już w niewielkim stężeniu znacząco obniżają napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika, takich jak np. detergenty, środki powierzchniowo czynne lub białka. Pęcherze fazy gazowej w pianie oddzielone są od siebie cienkimi błonkami tzw. lamelami.

Piana jest układem dwufazowym, w którym gaz jest fazą rozproszoną, a ciecz jest fazą ciągłą. Dyspersja gazu w cieczy i wielkość wytworzonej powierzchni międzyfazowej zależy od energii doprowadzonej do układu, przy czym wielkość tej energii zawsze wynika z równowagi sił grawitacji, napięcia powierzchniowego oraz właściwości fizykochemicznych i dąży do minimum [131].

Proces formowania piany jest zawsze zależny od rodzaju użytych substancji stabilizujących ten układ koloidalny [15]. Niektórzy autorzy [97] wiążą wytworzoną wielkość powierzchni międzyfazowej w pianie ze sposobem wprowadzania gazu do cieczy.

2.1.5.1. Struktura piany

Wyróżnia się piany kuliste (Rys. 2.2.a.) oraz poliedralne (Rys. 2.2.b.) o wielościennych pęcherzach gazu [32].



Rys. 2.2. Struktura piany: a - piana kulista; b - piana poliedralna.

Piana kulista jest pianą moką, o pęcherzykach kulistych, oddzielonych od siebie lamelami ciągłej fazy ciekłej. Rzadko tworzy ona nad roztworem warstwę o wysokości większej niż średnica pęcherzyka gazu. W pianie poliedralnej zbudowanej z pęcherzyków wielościennych lamele cieczy oddzielającej są znacznie cieńsze niż w pianie kulistej. Jest to najczęściej spotykany rodzaj piany. Wielościanny są najczęściej foremnyymi dwunastościanami o ścianach pięciobocznych. Pięcioboczne powierzchnie pęcherzyków stykają się ze sobą

tworząc kąty dwuścienne o rozwarcu $\sim 120^\circ$. Krawędzie kątów stykają się w przestrzeni po cztery i tworzą kąty $\sim 109^\circ$.

Przestrzeń dostępna dla piany nie jest zatem całkowicie wypełniona. Około 3% przestrzeni pozostaje niezapełnione pęcherzykami i właśnie tę przestrzeń wypełnia ciecz międzypęcherzykowa. Ciecz zbiera się w krawędziach kątów dwuściennych, w tzw. kapilarach Plateau oraz w niewielkim stopniu tworzy ścianki pęcherzyków czyli lamele [9, 121].

2.1.5.2. Kondensacja i ociekanie piany

Niepożądane powstawanie piany wymaga jej gaszenia. W tym celu stosuje się metody mechaniczne i metody chemiczne, z zastosowaniem substancji ograniczających powstawanie pian [32, 132]. Trwałość pian jest zależna od składu roztworu i warunków otoczenia. Wpływ na szybkość kondensacji ma również napięcie powierzchniowe [15, 126, 201]. W miarę postępu czasu, poszczególne pęcherze gazu w pianie pękają, łącząc się ze sobą i średnia średnica pęcherzy gazu wzrasta [13]. Ze wzrostem lepkości cieczy i wzrostem stężenia surfaktantu kondensacja piany jest spowolniona [65]. Ponadto na trwałość pian mają wpływ elektrostatyczne i steryczne oddziaływania między powierzchniami międzyfazowymi [201]. Piany kuliste są nietrwałe tj. szybko kondensują. Większą trwałością odznaczają się piany poliedralne. Najczęstszą przyczyną kondensacji tego rodzaju pian jest dyfuzja gazu z pęcherzy mniejszych, do pęcherzy większych, wewnątrz których panuje niższe ciśnienie. W konsekwencji zmienia się struktura piany. Piana poliedralna wykazuje zdolność samoczynnego przeciwdziałania lokalnym zmianom grubości lameli, dzięki szczególnej właściwości – elastyczności powierzchniowej. Jeżeli lamela po osiągnięciu przez układ równowagi adsorpcyjnej zmniejsza swoją grubość, elastyczność powierzchniowa zmniejsza się, a w konsekwencji pęcherzyk i piana stają się nietrwałe.

Istnieją dwa rodzaje substancji powodujących zanik elastyczności powierzchniowej: inhibitory piany i substancje przyspieszające jej kondensację. Ponadto wzrost temperatury, przyczyniając się do wzrostu objętości gazu oraz zmiana pH przyczyniają się do szybkiej kondensacji piany. Kondensacja następuje również wskutek mechanicznego uszkodzenia pęcherzyków piany np. za pomocą mieszadła.

Piana ocieka wskutek działania sił grawitacji oraz sił kapilarnych. W przypadku pian poliedralnych, gdzie występują bardzo cienkie lamele, ociekanie piany odbywa się głównie wzdłuż krawędzi łączących pęcherze tj. w kapilarach Plateau [9, 121]. Sprzyja temu różnica

ciśnien, wynikająca z różnicy pomiędzy wielkością promienia krzywizny kapilary Plateau i znacznie większego promienia krzywizny lameli. W cieczy zawartej w kapilarze Plateau ciśnienie jest niższe niż w lameli.

Niska zawartość cieczy w warstwie piany, sprzyja uzyskiwaniu wyższego wzbogacenia w procesach pianowych [80]. Wydłużenie czasu ociekania piany, jako produktu separacji pianowej [2] powoduje uzyskiwanie wyższych współczynników wzbogacenia substancji zaadsorbowanych na powierzchni międzyfazowej [15]. Wong i in. [198] jako korzystne czynniki sprzyjające wysokiemu stężeniu flotowanych substancji w kondensacie piany wymieniają: dużą wysokość warstwy piany sprzyjającą długiemu czasowi ociekania [70], wysoką temperaturę oraz niskie stężenie substancji flotowanej w surówce [32]. Rullier i in. [162] zaobserwowali, że niezależnie od formy, w jakiej występuje cząsteczka β – laktoglobuliny, wydłużenie czasu ociekania w kontakcie z roztworem sprzyja uzyskaniu wyższego wzbogacenia w kondensacie piany.

2.1.6. Bilans materiałowy separacji pianowej

Bilans kolumny pracującej w warunkach ustalonych opisują następujące zależności [70, 123]

$$V = V_K + V_W \quad (2.43)$$

$$VC_0 = V_K C_K + V_W C_W \quad (2.44)$$

gdzie:

- V – objętość roztworu wprowadzonego do kolumny barbotażowej, m^3
- V_K – objętość kondensatu piany, m^3
- V_W – objętość cieczy wyczerpanej w kolumnie barbotażowej, m^3
- C_0 – stężenie substancji flotowanej w surówce, $kg \cdot m^{-3}$
- C_K – stężenie substancji flotowanej w kondensacie piany, $kg \cdot m^{-3}$
- C_W – stężenie substancji flotowanej w cieczy wyczerpanej, $kg \cdot m^{-3}$

Składnik flotowany znajduje się w cieczy lamelarniej w pianie i jednocześnie jest zaadsorbowany na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu - ciecz.

$$\dot{V}_K C_K = \dot{V}_K C_M + \frac{6V_G \Gamma}{\delta} \quad (2.45)$$

gdzie:

- δ – średnica pęcherza gazu, m
- C_K – stężenie molowe substancji flotowanej w kondensacie piany, $mol \cdot m^{-3}$
- C_M – stężenie molowe składnika w cieczy lamelarniej, $mol \cdot m^{-3}$

- V_G – natężenie przepływu gazu, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 $\dot{V}_K$ – natężenie przepływu kondensatu piany, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 Γ – nadmiar powierzchniowy, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

2.1.7. Praktyczne zastosowanie separacji pianowej

Separacja pianowa umożliwia prowadzenie rozdziału substancji pochodzenia biologicznego [145] bez utraty ich aktywności biologicznej. Separację pianową stosuje się szczególnie w procesach, gdzie występują duże objętości cieczy o niskim stężeniu flotowanej substancji.

Boonasyuvat i in. [18] badali możliwość zastosowania technik pianowych do odzyskiwania anionowych surfaktantów z rozcieńczonych roztworów. Autorzy uzyskiwali znaczący wzrost powierzchni międzyfazowej ze wzrostem stężenia surfaktantu w surówce, co jest równoważne obniżeniu napięcia powierzchniowego roztworu.

Stosując separację pianową oczyszczano i wzbogacano takie enzymy jak diastazę i lipazę [78], wydzielano enzymy proteolityczne [85], glikoalkaloidy z ziemniaków i Kava Kava [11, 12, 101] oraz hormony gonadotropowe [79] i bioaktywne peptydy [193], a także zwiększano aktywność bakteriofagów [81]. Największe sukcesy odniesiono w dziedzinie unieszkodliwiania ścieków [18, 46, 82], usuwając nawet 80 % zanieczyszczeń w jednej operacji [65] oraz obniżając zanieczyszczenie alkilobenzenosiarczanem z poziomu 3 do 0,5 ppm [86]. Wypienianie umożliwia również usunięcie z roztworu substancji organicznych, białek, kwasów tłuszczowych, fosfolipidów i polisacharydów [25]. Rubio i in. [160] wśród obszarów zastosowań separacji pianowej wymieniają: chemię analityczną, separację białek, zagospodarowanie ścieków fotograficznych, usuwanie odorów, odzyskiwanie tworzyw sztucznych, usuwanie i zbiór alg, odbarwianie nadruków, usuwanie barwników siarkowych i rafinacja cukru, klarowanie soków owocowych. Chang i in. [26] donoszą o wysokiej efektywności separacji pianowej w usuwaniu zanieczyszczeń jonami metali oraz anionowymi surfaktantami [18]. Ponadto przepływ gazu i cieczy przez kolumnę pianową w określonych warunkach przepływu powoduje, że układ taki jest czasem traktowany jako mieszalnik [23, 45, 71, 174, 193]. W ostatnim czasie separacja pianowa zyskuje uznanie, ponieważ jest metodą tanią [122] i jako wstępny etap procesu technologicznego może być konkurencyjna dla bardziej kosztownych metod rozdziału jak np. chromatografia i precypitacja [187].

2.2. Białka serwatkowe i białka mleczne

2.2.1. Charakterystyka serwatki

W procesie obróbki mleko krowie jest rozdzielane na szereg frakcji. Frakcja najbogatsza w tłuszcz zbiera się na powierzchni mleka i po oddzieleniu kierowana jest do produkcji masła i śmietany. Pozostałość to mleko odtłuszczone, którego najcenniejszym składnikiem białkowym jest kazeina, stanowiąca 1,8 - 3% masy mleka [118]. W kolejnym etapie obróbki mleka na kazeinę działa się kwasem lub podpuszczką, co powoduje jej wytrącenie w postaci parakazeinianu wapnia tzw. skrzepu [7, 40]. W następstwie kurczenia się skrzepu z przestrzeni międzyziarnowych wydziela się serwatka [32, 143]. Statystycznie w mleczarni na 1 kg przetworzonego mleka powstaje ok. 0,9 dm³ serwatki, przy czym stężenie substancji rozpuszczonych wynosi do 6 % mas. Głównymi składnikami serwatki są białka serwatkowe, w ilości od 1 do 1,8 % [80], substancje mineralne i laktoza [123, 190, 204]. pH serwatki oscyluje pomiędzy wartościami 4,5 ÷ 6,6 w zależności od zastosowanej metody strącania [115, 148, 190, 204].

Wskutek odprowadzania do środowiska naturalnego ścieków z przemysłu mleczarskiego, wzrasta w nim koncentracja takich substancji jak: związki organiczne, białka, kwas mlekowy [205]. Ponadto ścieki te wykazują niewielką zawartość tlenu, co może być problemem przy próbie ich neutralizacji [151]. Szkodliwość ekologiczna ścieków może być opisana za pomocą wartości *ChZT* strumieni odpływowych, która określa ilość substancji, które można całkowicie zmineralizować [205]. Niezagospodarowaną serwatkę cechują wysokie wartości wskaźników *ChZT* i *BZT5* [108]. W zależności od działu mleczarni, z którego pochodzą ścieki, ładunek biologiczny wyrażony jako *BZT5* może wynosić od 34 do 400 gO₂/kg [17].

Tabl. 2.2. Skład suchej masy serwatki [7, 105].

Składnik	Zawartość w serwatce [% mas]
sucha masa	5,0
azot białkowy / azot niebiałkowy	0,50 / 0,17
laktoza i kwas mlekowy	3,82
Popiół	0,45
Tłuszcz	0,06
azot ogólny [% s.m.]	13,4

Zawartość suchej masy w serwatce wynosi zaledwie $5 \div 6 \%$ [55]. Ze względu na dużą zawartość wody i mikroflory wprowadzonej do mleka z zakwasem przy produkcji kazeiny lub serów, produkt ten jest niestabilny mikrobiologicznie. W tablicy 2.2. przedstawiono skład suchej masy serwatki.

Kowalczyk i Karp [103] analizując zużycie energii elektrycznej w procesie oczyszczania ścieków w zakładzie mleczarskim, stwierdzili, że aż 17,3 % całkowitej energii zużywanej w mleczarni stanowi energia zużyta w procesach oczyszczania ścieków. Po uwzględnieniu zapotrzebowania na energię cieplną ustalili oni, że oczyszczalnia pochłania nawet 9,6 % ogólnej energii w zakładzie [112].

Oczyszczanie serwatki jest konieczne zarówno z ekologicznego jak i z prawnego punktu widzenia. Dawniej składniki serwatki odzyskiwano w procesie suszenia rozpyłowego [35] lub liofilizacji, a więc procesów wysoce energochłonnych. Obecnie do zagęszczania serwatki stosuje się metody rozdziału takie jak: metody membranowe, odwróconą osmozę, wymianę jonową, chromatografię [167] oraz filtrację żelową. Stosowana jest również ultrafiltracja [32, 34, 172], która umożliwia usunięcie ze strumienia soli mineralnych i laktozy. Zgodnie z obowiązującymi przepisami w mleczarniach musi być prowadzone wstępne podczyszczanie ścieków [14, 107]. Wstępne podczyszczanie wymienionymi wyżej metodami wiąże się z wysokimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi [205]. Dlatego, na terenie zakładu często znajdują się instalacje umożliwiające standaryzację ścieków np. oczyszczalnie oparte na zasadzie osadu czynnego, czy złoża biologicznego. Procesy te są jednak długotrwałe i uciążliwe z powodu powstających odorów. Alternatywą jest zastosowanie ultrafiltracji [203] i nanofiltracji [33], które umożliwiają usunięcie ze strumienia laktozy i soli nieorganicznych, ale nie rozwiązują całkowicie problemu obecności białek, które przechodzą do retentatu [34, 118]. Częsteczki białka ze względu na swój amfipatyczny charakter [58, 98, 162] wykazują właściwości powierzchniowe [108, 128], zdolności emulgujące [37, 118, 125, 138] i zdolności pianotwórcze [118, 121, 141]. Z tego powodu często znajdują zastosowanie, jako strukturotwórcze składniki produktów żywnościowych [32, 141, 191]. Istotne wydaje się poszukiwanie metody izolacji białek ze strumieni odpadowych. Wprawdzie w wyniku ultrafiltracji można uzyskać zagęszczenie cennego białka paszowego, α – laktoalbuminy [205], którą następnie poddaje się suszeniu rozpyłowemu [32], bądź liofilizacji [205], to w celu izolacji pozostałych białek, permeat należałoby poddać dalszej obróbce. Są to procesy energochłonne [90, 91, 134] i często prowadzą do częściowej utraty aktywności biologicznej białek [8].

W celu dalszego zastosowania białka serwatkowego w przemyśle spożywczym, należy dokonać takiej ich obróbki, aby ich cząsteczki nie straciły swojej biologicznej aktywności. Korzystne wydaje się poprowadzenie, jako pierwszego etapu obróbki serwatki, krystalizacji laktozy [204]. Następnie z uwagi na powierzchniowe właściwości białek, można zastosować procesy adsorpcyjne do ich usunięcia z pozostałego strumienia [118], bądź zagęścić roztwór białek, by zmniejszyć wielkość strumienia kierowanego do suszenia lub liofilizacji. Zastosowanie w tym celu separacji pianowej, jako metody taniej i niewymagającej dużych nakładów inwestycyjnych jest ekonomicznie uzasadnione [206]. Separacja pianowa jest jedną z metod wykorzystujących właściwości powierzchni międzyfazowej [82] do wydzielania składników z roztworów [122]. Technika ta opiera się na selektywnej adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na granicy faz w układach gaz - ciecz [145]. Zasadność badań nad tego typu innowacją, jest uwarunkowana stabilnym rozwojem w sektorze rolno-spożywczym [192].

2.2.2. Zastosowanie serwatki

Możliwym kierunkiem przetwórstwa serwatki jest produkcja napojów fermentowanych, również dodawanych do przetworów owocowo - warzywnych, stosowanych w browarnictwie, piekarnictwie i przy produkcji win musujących [55, 148]. Inne zastosowania, to np. jako zamiennik chudego mleka w proszku [206] oraz zamiennik żelatyny dzięki zdolnościom żelowania na zimno. Właściwości reologiczne i smakowe jogurtów można również poprawić poprzez dodatek serwatki w miejsce zagęstników. Wyróżnia je specyficzny, mleczny smak, lepsza rozpuszczalność, naturalny kolor i zdolność maskowania gorzkich posmaków [54]. Dla osoby o masie ciała 70 kg dzienne zapotrzebowanie na aminokwasy pokrywa spożycie już 14 g białek serwatkowych, co przy 23 g odpowiadającym tej ilości kazeiny stwarza wielkie możliwości zwiększenia opłacalności produkcji w przemyśle mleczarskim [196]. Proszek serwatkowy stosuje się jako substytut mleka odtłuszczonego w proszku, jednak jego niska cena nie zachęca producentów do tego rodzaju przetwórstwa [34]. Koncentraty serwatki o zawartości od 50 do 85 % suchej masy służą do produkcji serów serwatkowych, o specyficznych walorach smakowych [105, 204]. Serwatka podpuszczkowa jest jednym z podstawowych surowców do produkcji makropeptydu CMP [115], którego biologiczne funkcje obejmują działania antyagregacyjne w tkance łącznej, regulacyjne w przewodzie pokarmowym i antybakteryjne w odniesieniu do adhezji drobnoustrojów do różnych komórek organizmu [117]. Przetwórstwo serwatki umożliwia

uzyskanie szeregu kwasów organicznych: kwasu mlekowego po fermentacji laktozy stosowanego jako konserwant, kwasu propionowego z serwatki wzbogaconej mikroelementami, dodawanego do pieczywa i wędlin jako środka podtrzymującego świeżość oraz kwasu cytrynowego [14].

Innym kierunkiem przetwarzania serwatki jest otrzymywanie sacharydów, peptydów i rybonukleotydów. Na bazie serwatki można uzyskać takie polisacharydy, jak pullan i guma ksantanowa oraz oligosacharydy, jak dekstran. Oligopeptydy otrzymywane na bazie tego surowca, charakteryzują się dużą aktywnością biologiczną, ułatwiając absorpcję składników pokarmowych w jelicie. Dzięki możliwości przetworzenia serwatki do rybonukleotydów, uzyskuje się substancje smakowo – zapachowe stosowane w browarnictwie [14, 206].

Kolejną gałęzią przemysłu spożywczego, w której stosuje się białka serwatkowe jest produkcja odżywek [10] dla sportowców, osób aktywnych, ludzi chorych oraz organizmów młodocianych, w tym niemowląt i zwierząt. Laktoferyna wchodząca w skład białek serwatkowych jest źródłem łatwo przyswajalnego żelaza, immunoglobulina wspomaga odporność organizmu, zaś α - laktoalbumina wspomaga regulację gospodarki wapniem [25, 54].

Serwatkę stosuje się także w przemyśle paszowym. Mleczarnia sprzedająca serwatkę na cele paszowe, musi zapewnić jej bezpieczeństwo mikrobiologiczne, możliwie niskie stężenia substancji antyżywnościowych oraz pozostałości leków, metali i zanieczyszczeń [102]. Najchętniej stosowany jest koncentrat białek serwatkowych [206]. Przy produkcji pasz białkowych otrzymuje się koncentraty mieszaniny białek, nie zaś ich czyste roztwory [16]. Maślanek i serwatkę stosuje się do produkcji preparatów mlekozastępczych dla cieląt [35]. Otrzymywanie mikrobiologicznych preparatów paszowych SCP powoduje, że pasza taka ma ogromną wartość biologiczną i wydajność żywieniową [14].

Serwatka jest również surowcem w przemysłach chemicznym i petrochemicznym. Wytwarza się z niej butanol oraz etanol do celów gorzelniczych i biogaz do celów energetycznych [14]. Barwniki otrzymywane są z serwatki kwasowej w procesie biosyntezy. Warunkiem jest wzbogacenie surowca w mikroelementy i skrobię. W ten sposób w zależności od zastosowanego drobnoustroju można uzyskać karoteny, flawiny, rubriny oraz rubraminy.

Serwatka oraz permeat powstające podczas produkcji serów twarogowych zawierają znaczne ilości wody i substancji mineralnych. Z uwagi na zawartość glinu, miedzi oraz żelaza [38] podejmowane są próby zastosowania ich jako elektrolitu [189], również w ogniwach galwanicznych. Wydajność generowania metanu z serwatki może sięgać nawet $23,4 \text{ dm}^3 \text{ CH}_4$ z 1 dm^3 fermentowanej serwatki [68].

2.2.3. Białka mleczne i serwatkowe

Białko w mleku krowim można podzielić na trzy frakcje: kazeinę, białka otoczki kuleczek tłuszczowych oraz białka serwatkowe [7, 121]. Białka pochodzenia mlecznego są odpowiedzialne za szereg funkcji biologicznych [118]. Często wykazują działanie antybakteryjne, antytoksyczne, wiążą tłuszcze i bakterie, są źródłem endogennych aminokwasów, stymulatorem syntezy laktozy, wiążą retinol i żelazo oraz sprzyjają procesom obronnym na poziomie komórkowym. W tablicy 2.3. przedstawiono udział składników białkowych [82] w mleku krowim.

Kazeiny należące do fosfoprotein i glikoprotein są białkami wykorzystywanymi do syntezy hemoglobiny i osocza krwi. Wśród kazein można wyróżnić nawet dwadzieścia rodzajów białek. Najczęściej występujące rodzaje wyróżniono w tablicy 2.3.

Białka serwatkowe cieszą się w ostatnich czasach coraz większym zainteresowaniem w produkcji żywności [196]. Główną ich część stanowią albuminy i globuliny [8, 84]. Ich praktyczne zastosowanie jest korzystne, z uwagi na wysoką wartość odżywczą, właściwości funkcjonalne i akceptowalny smak [196]. Od wielu lat prowadzone są liczne badania, mające na celu wykorzystanie białek serwatkowych [126].

Tabl. 2.3. Zawartość białek w mleku krowim [7, 196, 206].

Frakcja	rodzaj białka	% mas
Kazeina i białka otoczki kuleczek tłuszczowych	α – s1 – kazeina	36
	α – s2 – kazeina	9
	β – kazeina	21
	κ – kazeina	12
	γ – kazeina	5
Białka serwatkowe	β – laktoglobulina	10
	α – laktoalbumina	2
	immunoglobuliny	2
	albumina osocza	1
	pozostałe białka	2

β – laktoglobulina należy do rodziny lipokalin, wykazuje zdolność wiązania barwników: karotenu, retinolu, kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych, substancji węglowych alifatycznych oraz węglowodanów. Laktoglobulina występuje w sześciu wariantach genetycznych, różniących się nieco składem aminokwasowym. Każdy wariant zbudowany jest ze 162 aminokwasów i zawiera dwa mostki disulfidowe oraz jedną

wolną grupę tiolową. Białko to ulega denaturacji w temperaturze powyżej 65°C. Punkt izoelektryczny β – laktoalbuminy występuje przy pH = 5,1 - 5,2 [115, 178, 199]. W granicach pH 3,7 - 8 β – laktoalbumina występuje w postaci agregatu - oktameru [10, 32, 161], a poniżej i powyżej tych warunków jest monomeryczna [8, 115]. Rullier i in. [162] zaobserwowali, że zdolności pianotwórcze β – laktoalbuminy są lepsze, gdy białko występuje w postaci monomeru, zaś piana jest stabilniejsza w obecności agregatów. Rullier [162] stwierdził ponadto, że obecność agregatów ogranicza ociekanie piany i koalescencję pęcherzy gazu w cieczy. Leman [118] również podaje, że pienienie białek jest lepsze w pH zasadowym, a więc w obszarze występowania agregatów. Marinowa i współpracownicy [121] zaobserwowali, że wzrost stężenia białka odpowiada wzrostowi stabilności piany i zdolności jej wytwarzania. Jednocześnie Kleinjan i in. [97] stwierdzili, że z powodu wyższej hydrofobowości dużych cząsteczek, łatwiejsza jest ich adsorpcja na powierzchni pęcherzy gazu i w konsekwencji przechodzenie do piany.

α – laktoalbumina jest białkiem monomerycznym w świeżym mleku. Cechuje ją zdolność wiązania wapnia. α – laktoalbumina zbudowana jest ze 123 reszt aminokwasowych. W jej skład wchodzi cztery mostki disulfidowe [132]. Punkt izoelektryczny α – laktoalbuminy występuje dla pH = 4,2 - 4,6 [115, 118, 178, 199]. Poza punktem izoelektrycznym następuje odwracalna asocjacja cząsteczek białka spowodowana oddziaływaniami hydrofobowymi [8, 115, 121].

Immunoglobuliny to frakcja makroglobulin o bardzo zróżnicowanym składzie. Obok reszt aminokwasowych w budowie immunoglobulin wyróżnia się obszary sacharydowe. Punkt izoelektryczny immunoglobulin występuje w obszarze pH od 5,5 do 8,3 [178].

Albumina osocza jest najsilniej stabilizującym piany białkiem serwatkowym, gdyż w budowie tej cząsteczki można wyróżnić jedną wolną grupę tiolową i aż osiemnaście mostków disulfidowych. Poniżej punktu izoelektrycznego, przypadającego na pH = 4,8, albumina asocjuje [178].

W skład białek serwatkowych w ilościach śladowych wchodzi również inne proteiny: laktoferyna, transferyna, laktoperoksydaza, katalaza, fosfataza alkaliczna [114, 116, 200, 207]. Laktotransferyna i laktoferyna są to proteiny wiążące żelazo i miedź o właściwościach bakteriostatycznych [178]. Pozostałe peptony i proteozy [10] są najtrwalszą frakcją białek serwatkowych [143].

Wszystkie wymienione białka serwatkowe cechuje dobra rozpuszczalność [55], wysoka odporność na działanie enzymów wytrącających kazeinę i obecność w cząsteczce

części hydrofobowych [196]. Hydrofobowe części cząsteczek białek mają tendencję do grupowania się na powierzchni roztworu, orientując część hydrofobową ku warstwie powietrza [86, 101]. Należy jednak pamiętać, że niehomogeniczny charakter mieszaniny białek serwatkowych powoduje, że na adsorpcję jednego z białek z mieszaniny ma wpływ adsorpcja pozostałych składników [16].

Dickinson [38] i Leman [118] stwierdzili niezależnie, że roztwory białek serwatkowych charakteryzują się niższym niż woda napięciem powierzchniowym i międzyfazowym. Do podobnych wniosków doszli Phainmongkhol i Varley [146], którzy stwierdzili, że wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów białek serwatkowych zależy od składu ilościowego i jakościowego mieszanin białek.

2.2.4. Właściwości białek

Białka stanowią około 50 % suchej masy organizmu ludzkiego. Struktura i funkcja związków należących do tej grupy jest bardzo zróżnicowana [100]. Jako podstawowy budulec organizmu, warunkujący wytwarzanie białek endogennych niezbędnych dla wzrostu i funkcjonowania organizmu, białko musi być dostarczane z pokarmem [10, 40]. Cząsteczki białek są zbudowane z długich i rozbudowanych łańcuchów polipeptydowych, powstałych w efekcie polikondensacji od stu do nawet tysiąca jednostek α - L - aminokwasów połączonych wiązaniem peptydowym [104].

Białka zawierają od kilkunastu do kilkuset aminokwasów połączonych ze sobą w jeden lub wiele łańcuchów. Umownie wyróżniono cztery poziomy organizacji strukturalnej białek o uporządkowaniu hierarchicznym [30]. Struktura pierwszorzędowa określa sekwencję aminokwasów w łańcuchu polipeptydowym [104, 152, 184]. Zależnie od sekwencji aminokwasowej i występujących w łańcuchach bocznych grup aminokwasowych, poszczególne fragmenty łańcucha polipeptydowego przybierają określony kształt. W efekcie polipeptydy przyjmują różne skomplikowane konformacje w przestrzeni, zwane strukturą drugorzędową [100, 104, 184].

Wyższy poziom organizacji, jakim jest struktura trzeciorzędowa, oddaje ułożenie poszczególnych odcinków łańcucha polipeptydowego względem siebie w przestrzeni, z uwzględnieniem oddziaływań chemicznych takich jak: oddziaływania jon – jon (tzw. mostki solne między grupami karboksylowymi COO^- i aminowymi NH_3^+), wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa, siły dyspersyjne hydrofobowych łańcuchów bocznych, kowalencyjne mostki disulfidowe (między resztami SH cystein i/lub metionin),

oddziaływania typu dipol – dipol [59, 100, 129]. To właśnie ten poziom organizacji odpowiada za powierzchniowe właściwości białek. Dla przykładu, cząsteczki białka w roztworze wodnym organizują się tak, aby grupy hydrofobowe skierowały się do rdzenia cząsteczki, a grupy hydrofilowe do jej powierzchni, otoczonej warstwą wody hydratacyjnej [59, 104, 141].

Najwyższym poziomem organizacji strukturalnej białek jest struktura czwartorzędowa, dotycząca białek składających się z dwóch lub więcej podjednostek niepowiązanych kowalencyjnie. Agregację podjednostek umożliwiają oddziaływania niespecyficzne i wiązania jonowe [58].

Właściwości białek, takie jak ładunek elektryczny, amfoteryczność, skłonność do denaturacji [58], rozpuszczalność, utrzymywanie wody, żelowanie, emulgowanie lipidów [118], tworzenie piany, wynikają z ich oddziaływań z wodą, jonami oraz innymi składnikami organizmów. Ich rola jest szczególnie znacząca na granicy faz [96, 178].

Wchodzące w skład białka aminokwasy decydują o ładunku elektrycznym cząsteczki. Obecność w cząsteczce dodatkowych grup kwasowych i zasadowych, powoduje, że białko wykazuje charakter amfifilowy i w zależności od środowiska przyjmuje ładunek dodatni lub ujemny. Dla każdego białka można wyznaczyć takie pH dla którego ładunki równoważą się. Jest to punkt izoelektryczny. W punkcie tym białko nie jest otoczone warstwą hydratacyjną [96, 98]. Zjawisko to sprzyja agregacji poszczególnych cząsteczek z uwagi na brak odpychania ładunków poszczególnych warstw hydratacyjnych [10].

Na granicy faz powietrze - woda struktura białka może ulegać rozfałdowaniu [181]. Wg Lemana [118] szybkość adsorpcji cząsteczki białka na powierzchni międzyfazowej jest najszybsza właśnie w pH odpowiadającym punktowi izoelektrycznemu cząsteczki. Ponieważ w punkcie izoelektrycznym sztywność cząsteczki jest również najsilniejsza, większość adsorbowanego białka serwatkowego stanowi β - laktoglobulina, która w tych warunkach występuje jako agregat ośmiu cząsteczek białka.

Pod wpływem podwyższonej temperatury [114], obecności mediów o silnym charakterze kwasowym lub zasadowym, detergentów, soli chaotropowych, czyli substancji, które pomagają makromolekułom pozostać w środowisku wodnym, przy jednoczesnym osłabieniu oddziaływań hydrofobowych oraz niektórych związków aromatycznych zachodzi denaturacja białka, czyli taka zmiana układu przestrzennego białka, która skutkuje trwałym zanikiem aktywności biologicznej i utratą zdolności rozpuszczania się w punkcie izoelektrycznym [96]. Na rozpuszczalność białka, mają wpływ rodzaj rozpuszczalnika, temperatura, pH, obecność jonów i oddziaływania z innymi białkami [128]. W zakresie

temperatury do 40°C rozpuszczalność białka wzrasta wraz z wzrostem temperatury, powyżej następuje denaturacja i wytrącenie białek z roztworu [178].

Obecność jonów elektrolitów w niskich stężeniach zmniejsza przyciąganie elektrostatyczne reszt funkcyjnych białka, co sprzyja rozproszeniu cząsteczek w roztworze. Natomiast wysokie stężenia soli zaburzają równowagę warstwy hydratacyjnej. Towarzyszącemu wzrostowi napięcia powierzchniowego oraz zwiększeniu siły oddziaływania elektrostatycznego między grupami funkcyjnymi białek powoduje wysolenie białka z roztworu [98].

Szczególnością właściwością protein jest wodorochłonność, mająca szczególne znaczenie w przemyśle przetwórczym, mięsny i innych gałęziach przemysłu spożywczego [178]. Dzięki zdolnościom powierzchniowym białka znalazły zastosowanie, jako środki strukturotwórcze [118], teksturotwórcze, stabilizatory emulsji [125] oraz pian [40, 178].

Abascal i Gracia-Fadrique [40] wykazali, że obecność kazeinianów sodu w roztworze, powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego wody z 72 do 38,8 mN m⁻¹. Foegeding i współpracownicy [47] również zaobserwowali spadek napięcia powierzchniowego w roztworach białek. Dlatego też uważa się [131], że białka są polimerowymi biosurfaktantami zdolnymi do dyfuzji i adsorpcji na powierzchni międzyfazowej gaz - ciecz [40].

Wiele produktów spożywczych i kosmetycznych zawiera mieszaniny substancji powierzchniowo czynnych i naturalnych biosurfaktantów, w tym również białek [149]. Iwahori i in. [67], zaobserwowali polepszenie stabilności piany w obecności białkowych biosurfaktantów wytwarzanych przez bakterie *Gordonia amarae*. Gomez i in. [51] wykazali, że dodatek estrów diglicerolu do roztworów β - laktoglobuliny destabilizuje pianę. Jednocześnie Patino i współpracownicy [141] stwierdzili, że nadmiar biosurfaktantu pochodzenia niebiałkowego powoduje wystąpienie kompetytywnej w stosunku do białka adsorpcji na powierzchni międzyfazowej.

Kryterium przydatności białek w procesach międzyfazowych jest jego dostateczne zdyspersgowanie w fazie ciągłej [10]. Największą przeszkodą w uruchomieniu produkcji białkowych biosurfaktantów jest potencjalnie wysoka cena tego typu przetwórstwa [136]. Z chemicznego punktu widzenia stabilność pian białkowych jest zależna od liczby grup tiolowych, zdolnych do tworzenia mostków disulfidowych [10]. Ta właściwość w zasadzie wyklucza zastosowanie środków powierzchniowo czynnych, jako wspomagaczy wypieniania, ze względu na ich destrukcyjny wpływ na tego typu oddziaływania kowalencyjne [178].

Ponadto stabilność piany białkowej wzrasta wraz ze wzrostem stężenia białka w roztworze i towarzyszącym jemu wysyceniu cieczy lamelarniej [141]. Na stabilność piany

oprócz ociekania, ma również wpływ dyfuzja molekularna [135] spowodowana występowaniem różnicy ciśnienia nad i pod zakrzywioną powierzchnią, parowanie fazy ciekłej i naprężenia mechaniczne [41]. Gaz z mniejszych pęcherzy w pianie dyfunduje do pęcherzy większych, co skutkuje pękaniem lameli [57] i koalescencją pęcherzy w warstwie piany.

Zastosowanie białek w produkcji żywności wymaga ich izolacji i oczyszczania. W przypadku białka stosuje się w tym celu wytrącanie z roztworu [127]. Wykorzystuje się zdolność selektywnej migracji w polu elektrycznym, sedymentację, różnice w powinowactwie względem podłoża, techniki chromatograficzne, różnice szybkości transportu przez membrany [100] oraz separację pianową.

2.3. Rola addytywów w procesach rozdziału

Procesom przetwórczym w przemyśle mleczarskim towarzyszy powstawanie dużej ilości odpadów płynnych. Odpady te oddziałują przede wszystkim, na jakość wód gruntowych, a w mniejszym stopniu na glebę i powietrze [86, 125]. Rozpuszczone i zdyspergowane białka serwatkowe i mleczne wykazują doskonałe właściwości powierzchniowe [38]. Na powierzchni międzyfazowej adsorbują się głównie białka globularne [121]. Patino i in. [141] stwierdzili, że warstwa białkowa zlokalizowana na powierzchni międzyfazowej wykazuje cechy homogeniczne, co sugeruje uporządkowany charakter adsorpcji.

Chan i in. [25] zastosowali separację pianową do odzyskiwania białek z cieczy pozostałej po blanszowaniu omułków. Zagęszczone w ten sposób roztwory białek pozwoliły oczyścić strumienie odpadowe i obniżyć charakteryzujące je współczynniki $ChZT^{Cr}$. Wyżej wymienieni autorzy badali wpływ parametrów procesowych takich jak stężenie surówki, prędkość przepływu gazu oraz pH na wynik prowadzonej separacji. Zaobserwowano [25], że wzbogacenie maleje ze wzrostem stężenia początkowego białka, a najwyższą wartość osiąga dla stężenia $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Na podstawie rozważań teoretycznych i badań doświadczalnych stwierdzono, że pH oraz siła jonowa oddziałują na ładunek powierzchniowy i zdolności do adsorbowania się na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz [56]. Zauważono, że wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje obniżenie współczynnika wzbogacenia. Obserwowane maksima i minima współczynnika wzbogacenia korelowano z ilością powstającej w procesie piany i wpływem pH na zmianę napięcia powierzchniowego [25].

Saleh i Hossain [167] stwierdzili, że średnica pęcherzy gazu wzrasta, ze wzrostem pozornej prędkości przepływu powietrza. Tcholakova [191] i inni wykazali, że gdy stosuje się

na tyle duży nadmiar białka, by zwiększenie jego stężenia nie powodowało obniżenia napięcia powierzchniowego, objętościowo – powierzchniowa średnica Sautera również nie ulega zmianie ze wzrostem stężenia białka. Chang i in. [26] stwierdzili występowanie zależności pomiędzy wzbogaceniem składnika w pianie, a wielkością pęcherzy gazu. Również Jiang i in. [70] zaobserwowali wpływ pozornej prędkości przepływu powietrza na wyniki separacji pianowej białek serwatkowych. Z jej wzrostem obserwowano spadek wzbogacenia i wzrost wyflotowania białek z roztworu. Z punktu widzenia oczyszczenia cieczy jest to sytuacja korzystna, lecz niekorzystna ze względu na zagęszczenie białek.

Bhattacharje i in. [15, 16] stwierdzili, na podstawie analizy wcześniej przeprowadzonych badań, że lepszy rozdział białek w drodze separacji pianowej zachodzi dla bardzo niskich stężeń białka i wartości pH bliskich punktowi izoelektrycznemu.

Polisacharydy wykazują skłonność, do formowania stabilizującej warstwy na powierzchni białek [158]. Podobnie, jak substancje amfifilowe, również surfaktanty oddziałują z cząsteczkami białek, ale często oddziaływania te uniemożliwiają zachowanie biologicznej aktywności cząsteczek białka [58].

W pracy [131] poszukiwano surfaktantów jako związków polepszających pienienie i emulgatorów, które mogą polepszyć proces separacji pianowej białek. Poniżej przedstawiono substancje, które wprowadzono do poddawanych rozdziałowi roztworów oraz ich właściwości wpływające na przebieg i wynik separacji pianowej białek. Doboru poszczególnych addytywów dokonano w oparciu o szczegółowe przepisy dotyczące stosowania substancji dodatkowych w produktach spożywczych [180] zawarte w następujących dokumentach: rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach oraz rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności, Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. Obecnie blisko 40 % wszystkich dodatków w produktach mleczarskich stanowią zagęstniki, a kolejne 27 % - stabilizatory.

2.3.1. Addytywy dopuszczone do stosowania w żywności

W tablicy 2.4. przedstawiono zakres stosowania i dopuszczalne stężenia wybranych dodatków spożywczych.

Tabl. 2.4. Zakres stosowania dodatków do żywności i ich dopuszczalne stężenia [159].

Dodatek do żywności	Zakres stosowania	Dawka mg _A /kg _{PRODUKTU}
Agar E 406	Śmietana termizowana, sterylizowana UHT, wyroby cukiernicze, dżemy, galaretki, sosy sałatkowe, lody, mleczne napoje niefermentowane i fermentowane, śmietanka, serki twarogowe, desery mleczne	0,5 ÷ 12,5
Cytrynian trietylu E 1505	Nośnik, odcukrzone białko jaja kurzego	-
Guma arabska E 414	Napoje bezalkoholowe, napoje owocowe z cząstkami owoców, piwo, napoje z zabieraczem, koncentraty deserów	-
Guma karaya E 416	Głazury i powłoki, polewy i nadzienia, desery, likiery jajeczne, zemulgowane sosy	5 ÷ 10
Guma ksantanowa E 415	Napoje bezalkoholowe, mieszaniny masła i tłuszczów roślinnych, sery topione, serki twarogowe, napoje owocowe z cząstkami owoców, lody, majonezy, napoje i desery mleczne, zabielače	5 ÷ 35
Karagen E 407	Desery tłuszczowe w areozolu, mieszaniny masła i tłuszczów roślinnych, lody, mleko zagęszczane i mleko w proszku, serki twarogowe, desery mleczne, napoje mleczne, sery topione,	2 ÷ 12,5
Sole sodowe kwasów tłuszczowych (palmitynian sodu) E 470a	Drożdże piekarskie	15
Sól sodowa karboksymetylocelulozy E466	Napoje bezalkoholowe, lody i ich koncentraty, pasteryzowana śmietanka, serki twarogowe terminowane, desery mleczne, napoje mleczne	1 ÷ 12,5
Węglany sodu E 500 Węglan sodu E 500i	Hydrolizaty białkowe, wyroby kakowe, koncentraty, sery smażone i kminkowe, napoje, kazeiniany, margaryny, mleko zagęszczane i mleko w proszku, desery, wędliny, mąka pszenna	0,2 ÷ 3

Guma ksantanowa

Guma ksantanowa E 415 stosowana jest w produktach spożywczych jako zagęstnik, substancja żelująca, stabilizator, substancja do stosowania na powierzchnię i nośnik. Jako biopolimer wchodzi obok białek w skład wielu produktów żywnościowych [99], kształtując ich pożądane właściwości reologiczne [132]. Kobori i in. stwierdzili występowanie kompleksów gumy ksantanowej z białkami strukturotwórczymi, w tym z kazeinianem sodu pochodzenia mlecznego. Autorzy wykazali, że kazeinian sodu wykazujący właściwości hydrofobowe, wiąże się z cząsteczkami gumy ksantanowej o ile $\text{pH} > 4,2$, tworząc agregaty

wzdłuż włókna struktury gumy ksantanowej. W punkcie izoelektrycznym agregaty te osiągają największy rozmiar.

Zakwaszenie środowiska powoduje powstawanie kompleksów gumy ksantanowej i częściowo zdenaturowanego białka, co z punktu widzenia produkcji żywności jest zjawiskiem niekorzystnym. Występowanie gumy ksantanowej zapobiega natomiast całkowitej denaturacji kazeinianu [99]. Samhouri i współpracownicy [168] stwierdzili, że występujące w cząsteczce gumy ksantanowej ugrupowania karboksylowe, wiążą się z grupami α - i ϵ - aminowymi występującymi w cząsteczkach białek. Ponadto pomiędzy tego typu kwaśnym heteropolisacharydem i białkiem występują wiązania wodorowe, których siła zależna jest od aktualnego ładunku cząsteczki białka, bezpośrednio zależnego od odczynu środowiska.

Guma arabska

Guma arabska E 414 jest stosowana w przemyśle spożywczym jako zagęstnik, substancja żelująca, stabilizator, emulgator, nośnik i substancja do pokrywania powierzchni. Dickinson [37] zdolności powierzchniowe tego polisacharydu przypisuje białkowej części cząsteczki, stanowiącej niecałe 2 % ogólnego składu chemicznego. Guma arabska zdolna jest do asocjacji z białkami wynikającej z oddziaływań elektrostatycznych, co w konsekwencji prowadzi do kompleksowania. Ponadto silne związanie białka z polisacharydem powoduje stabilizację steryczną cząsteczki koniungatu [37]. Guma arabska jest najczęściej używanym biopolimerowym emulgatorem w przemyśle spożywczym. Jako amfifilowy polisacharyd, podobnie jak białka, wpływa na właściwości powierzchniowe produktu, w skład którego wchodzi [168].

Guma karaya

Guma karaya E 416 to stabilizator [82]. Jest to biopolimer pochodzenia naturalnego, który może być stosowany bezpośrednio po izolacji i oczyszczeniu z materiału biologicznego. Wykazuje właściwości amfifilowe i jako taka znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym [132].

Sól sodowa karboksymetylocelulozy

Sól sodowa karboksymetylocelulozy jest dodatkiem do żywności oznaczonym numerem E 466. Jest to substancja otrzymywana z drewna po przeprowadzeniu obróbki chemicznej. Stosuje się ją jako środek zagęszczający, przeciwzbrylacz i emulgator.

CMC jest naturalnym polimerem. Jest to celuloza poddana karboksylacji w celu zwiększenia rozpuszczalności w wodzie [132]. Charakterystyczną cechą karboksymetylocelulozy jest korzystnie duża hydrofilowość, zdolność pęcznienia i żelowania.

Karagen

Karagen zgodnie z ustawą oznaczony symbolem E 407 to anionowy, sulfonowy polisacharyd, stosowany w żywności jako zagęstnik, substancja żelująca, nośnik, stabilizator, substancja klarująca i środek filtracyjny. Carp i In. [24] prowadzili badania wpływu interakcji cząsteczki κ - karagenu z cząsteczką jednego z białek serwatkowych β - laktoglobuliny i ich wpływu na właściwości piany białkowej. Stwierdzili, że obecność tego typu polisacharydu w roztworze zwiększa siłę jonową, co w konsekwencji powoduje wystąpienie silniejszej hydrofobowości cząsteczki białka i jego lepszą dyspersję w pianie. Właściwość tę wykorzystać można w separacji pianowej białek serwatkowych i mlecznych z dodatkiem karagenu. McClements [125] stwierdził, że wprowadzenie karagenu do fazy ciągłej emulsji stabilizowanej przy pomocy białek serwatkowych w wysokich stężeniach powoduje flokulację cząstek emulsji spowodowaną wzrostem gęstości. Należy zatem pamiętać, że wysokie stężenie karagenu nie będzie sprzyjało stabilizacji układu koloidalnego. Perez i współpracownicy [143] badali wpływ karagenu na zdolności powierzchniowe roztworów białek serwatkowych. Stwierdzili, że wprowadzenie karagenu indukuje powstawanie rozpuszczalnych kompleksów z cząsteczkami białka serwatkowego, które lokalizują się na powierzchni międzyfazowej, a po jej wysyceniu nadmiar, jako dobrze rozpuszczalny polisacharyd występuje w głębi roztworu.

Samhouri i in. [168] podkreślają konieczność zbadania wpływu oddziaływań pomiędzy sulfonowanym hydrokoloidem typu κ - karagenu i białkami, w celu lepszego poznania zależności pomiędzy składem produktów żywnościowych i ich reologią. Wiadomo natomiast [32, 36], że karagen może współtworzyć z białkiem struktury żelu, stabilizować emulsję tłuszczu w roztworze białek oraz zwiększać gęstość roztworu. Jako substancja odporna na niskie pH roztworu może być stosowany w serwatce kwaśnej bez ciągłej kontroli pH.

Agar

Agar E 406 to zagęstnik, substancja żelująca, substancja klarująca, nośnik i stabilizator. Jest on heteropolisacharydem, złożonym z wykazującej działanie żelujące agarozy i agaropektyny. Agar jest stosowany do otrzymywania galaretek, jako podłoże mikrobiologiczne, a także, jako stabilizator w przemyśle mleczarskim. Wykazuje silne

właściwości hydrofilowe i może potencjalnie zaburzać warstwę hydratacyjną wokół cząsteczek białek, ułatwiając ich wydzielenie w drodze separacji pianowej. Ponadto podobnie jak karagen może współtworzyć z białkiem strukturę żelu.

Cytrynian trietylu

Cytrynian trietylu E 1505 jest substancją pianotwórczą, stabilizatorem pian [83], o ogólnym wzorze $\text{HOC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Już w 1950 roku pojawiały się patenty sugerujące, że w obecności cytrynianu trietylu i innych estrów kwasu cytrynowego, czas ubijania piany białkowej ulega znacznemu skróceniu [209]. Ponadto opisane są przypadki, mówiące o tym, że dodatek cytrynianu trietylu może przywrócić zdolności emulgujące częściowo zdenaturowanym cząsteczkom białek [210]. Dodatek ten zwiększa stabilność piany białkowej.

Węglan sodu

Węglan sodu E 500 należy do regulatorów kwasowości, substancji spulchniających, stabilizatorów, nośników, substancji wzmacniających smak i zapach i substancji wypełniających. Wytypowano go do zastosowania w separacji białek, ponieważ wprowadzenie do roztworów białek soli sodowych powoduje zwiększenie zdolności dysocjacji i rozpuszczania białek. Niewielkie stężenia sodu sprzyjają zmniejszeniu elektrostatycznych oddziaływań pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami białka, co sprzyja ich rozproszeniu w roztworze [10]. Jednocześnie pęcherze gazu wznoszące się przez warstwę cieczy są mniejsze w obecności elektrolitów, co sprzyja podwyższeniu stopnia zatrzymania gazu w cieczy i wzrostowi powierzchni międzyfazowej.

2.3.2. Surfaktanty i biosurfaktanty jako środki pomocnicze flotacji białek

McClements [125] wykazał, że naładowane cząsteczki surfaktantów są zdolne do adsorpcji na powierzchni międzyfazowej gaz - ciecz i do neutralizowania ładunków oraz tworzenia mostków elektrostatycznych z przeciwnie naładowanymi obszarami cząsteczki białka. Interesującym problemem, jest związek pomiędzy zdolnościami emulgacyjnymi [119] surfaktantu i ilością piany, która powstaje nad roztworem poddawany barbotażowi [32].

Stosując surfaktanty trzeba mieć na uwadze, że stężenie tych substancji wpływa na wartość wskaźników CHZT i BZT5 badanych roztworów. Istotna zatem jest zdolność surfaktantu do biodegradacji [131].

Suzuki i współpracownicy [187] badali ciągłą separację pianową wykorzystując metodę kompleksowania owoalbuminy i lizozymu laurylosulfonianem sodu (SLS). Autorzy

zaobserwowali, że roztwory lizozymu z dodatkiem SLS wykazywały większą zdolność do pienienia. Stwierdzono, że dla $\text{pH} = 6,0$ kompleks surfaktantu anionowego z lizozymem i owoalbuminą przyjmuje ładunek dodatni. Ponadto kompleksy białko - surfaktant wykazują większą hydrofobowość, ich adsorpcja na powierzchni pęcherzy gazu jest łatwiejsza, co może umożliwiać uzyskanie wyższego wyflotowania białka.

Powstawanie kompleksów białko - surfaktant zwiększa zdolności adsorpcyjne białka na powierzchni pęcherzy gazu [195]. Ponadto obecność surfaktantu w roztworze powoduje spadek wielkości pęcherzy, a zatem wzrost wielkości powierzchni międzyfazowej gaz - ciecz [7, 156]. W innych badaniach [123] wykazano, że zdolność adsorpcyjna rozpuszczalnych w wodzie białek na powierzchni pęcherzy gazu jest najwyższa w punkcie izoelektrycznym białka. Spadek średnicy pęcherzy gazu zachodzi ze wzrostem stężenia laurylosulfonianu sodu do krytycznego stężenia micelnego i po osiągnięciu CMC napięcie powierzchniowe nie ulega zmianie [7]. Iida i in. [64] prowadzili badania wielkości powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz w reaktorze ultradźwiękowym i zaobserwowali wzrost powierzchni międzyfazowej po dodaniu surfaktantu do roztworu.

Wiadomo również, że dla dostatecznie wysokiego stężenia kompleksu surfaktantu z białkiem, kompleks może wykazać takie zdolności solubilizacyjne, które umożliwią obniżenie napięcia powierzchniowego poniżej krytycznego stężenia micelnego charakterystycznego dla czystego surfaktantu. Powoduje to polepszenie właściwości emulgujących [128].

Kruglyakov i Khaskova [104] badali separację pianową białek i barwników z roztworów za pomocą surfaktantów. W wyniku badań stwierdzili, że wyflotowanie heparyny i żelatyny jest większe w wyniku zastosowania surfaktantu [104]. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania uzyskano dla pH zbliżonego do naturalnego pH roztworów białek. W roztworach wodnych SLS obserwuje się spadek napięcia powierzchniowego z 72,8 do 33 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, kiedy stężenie surfaktantu wzrasta od zera do CMC [32].

Stauffer [181] opisał zastosowanie laurylosulfonianu sodu (SLS), jako środka spieniającego białka jaj. Stężenie SLS dodanego do ciekłych białek nie przekraczało 0,0125 % masowych, a do roztworów wysuszonych białek 0,1 % masowego. Obecność SLS ułatwia zmianę konformacji albuminy białka jaja i stabilizuje pianę. Zachodzi także kompetytywna adsorpcja SLS na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. Ponadto kompleks cząsteczek białko – surfaktant ulega adsorpcji na powierzchni międzyfazowej łatwiej, ponieważ lepsze jest jego upakowanie [128]. Duży nadmiar emulgatora może powodować utratę natywnej struktury cząsteczki białka.

2.4. Podsumowanie przeglądu literatury

Technika separacji pianowej opiera się na selektywnej adsorpcji związków na granicy faz pęcherze gazu – ciecz [58]. Składnik flotowany zaadsorbowany na powierzchni międzyfazowej ciecz – pęcherze powietrza wznoszące się przez warstwę barbotażową jest transportowany do piany tworzącej się nad lustrem cieczy [144]. W efekcie kondensacji piany otrzymuje się wzbogacony roztwór składnika flotowanego.

Obecnie światowa produkcja serwatki wynosi ponad 145 milionów ton rocznie. Jej zagospodarowanie wydaje się ważne z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. Zawarte w serwatce składniki mogą zostać wykorzystane do produkcji żywności [142], jednakże z uwagi na ich kosztowną izolację [147] często są traktowane jako produkt uboczny [32] lub odpad [77]. Przetwórstwo serwatki jest rosnącym problemem w branży mleczarskiej [84, 85, 136]. Zawartość suchej masy w serwatce wynosi zaledwie od 5 do 6 % [53]. Niezagospodarowaną serwatkę cechują wysokie wartości wskaźników *ChZT* i *BZT5* [108]. Usunięcie białek z frakcji serwatkowej umożliwi jednocześnie wzbogacenie produktów żywnościowych w białka serwatkowe i obniżenie ilości tlenu niezbędnego do biodegradacji serwatki nawet o 33 % [14, 163]. Serwatka jest bogatym źródłem substancji mineralnych i białek serwatkowych, dlatego też badanie wydzielania tych substancji jest w pełni uzasadnione. Ponadto poszukiwane są tanie technologie umożliwiające produkcję białkowych biosurfaktantów [136]. Ze względu na właściwości powierzchniowe białek zaproponowano zastosowanie separacji pianowej do wydzielania ich ze strumienia serwatki. Analizując problem uznano, że ważnym argumentem jest też fakt, że jest to metoda tania i nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych [206].

Adsorpcja cząsteczek białka na powierzchni pęcherzy gazu zależy od szybkości dyfuzji cząsteczek z rdzenia cieczy do powierzchni międzyfazowej [135] oraz zdolności cząsteczek do reorganizacji po zaadsorbowaniu się [141]. Towarzysząca temu zmiana potencjału jest równa pracy przeniesienia cząsteczki białka z roztworu na powierzchnię międzyfazową [42, 92]. Wzbogaceniu roztworów metodą separacji pianowej i wysokim wartościom stopnia wyflotowania sprzyja zastosowanie niskich stężeń substancji flotowanej w surówce [1, 171]. Wzbogaceniu substancji flotowanej w kondensacie piany sprzyja niskie stężenie tej substancji w surówce oraz wysoki słup piany zapewniający długi czas jej ociekania. Rullier i in. [162] zaobserwowali, że niezależnie od formy, w jakiej występuje cząsteczka β - laktoglobuliny, wydłużenie czasu ociekania piany, sprzyja uzyskaniu wyższego wzbogacenia w jej kondensacie.

Głównymi składnikami serwatki są białka serwatkowe [80], substancje mineralne i laktoza [123, 190, 204]. Wartości pH uzyskanych w procesie przetwórczym strumieni serwatki mieszczą się w przedziale wartości od 4,5 do 6,6 [115, 148, 190, 204]. Jednocześnie w roztworach białek serwatkowych maksymalną wartość nadmiaru powierzchniowego obserwuje się w okolicach punktu izoelektrycznego. Zatem wartości pH rzeczywistej serwatki są korzystne z punktu widzenia procesu flotacji.

Selektywność adsorpcji białek na powierzchni międzyfazowej zależy oprócz wielkości tej powierzchni, także od właściwości i rozmiaru cząsteczki białka, wartości pH punktu izoelektrycznego, pH roztworu, prędkości przepływu gazu i cieczy, stężenia początkowego białka w surówce oraz obecności innych substancji. Konieczne jest przy tym prowadzenie badań dotyczących separacji pianowej białek serwatkowych i mlecznych w takich warunkach, które umożliwią ich późniejsze wykorzystanie w przemyśle spożywczym.

W odniesieniu do białek brak jest opublikowanych wyników dotyczących wielkości generowanej powierzchni międzyfazowej, a właśnie na powierzchni międzyfazowej zachodzi adsorpcja białek serwatkowych i mlecznych. To jej wielkość decyduje o liczbie cząsteczek białka, które mogą zaadsorbować się na powierzchni pęcherz gazu – ciecz. Dlatego też znajomość średnicy pęcherzy gazu, stopnia zatrzymania gazu, a stąd wielkości powierzchni międzyfazowej jest kluczowa dla interpretacji wyników badań.

W literaturze są pewne ogólne nieliczne doniesienia [7, 32, 37, 68, 106, 123, 125, 132, 187, 195] na temat stosowania addytywów w separacji pianowej. Dotyczą one wpływu addytywów na wyflotowanie i wzbogacanie białek w roztworach. Brakuje natomiast informacji na temat wpływu addytywów na wielkość generowanej powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz oraz przebieg separacji pianowej. W niniejszej pracy zostaną wybrane wspomagające flotację białek serwatkowych i mlecznych addytywy spośród substancji dopuszczonych do stosowania w żywności. Następnie przeprowadzone zostaną szczegółowe badania dotyczące stopnia wyflotowania, współczynnika wzbogacenia białek oraz przebiegu procesu separacji pianowej. Wyniki takich badań są konieczne dla uzasadnienia oceny skuteczności zastosowanych addytywów.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. Zakres badań

Przedmiotem niniejszej pracy są badania separacji pianowej roztworów białek serwatkowych i mlecznych oraz badania możliwości intensyfikacji przebiegu procesu w wyniku zastosowania addytywów.

Badania prowadzono w kolumnach barbotażowych półperiodycznej oraz współprądowej ciągłej. Badano wpływ pH roztworu, prędkości przepływu powietrza i roztworu i napięcia powierzchniowego na przebieg i wynik separacji pianowej roztworów białek serwatkowych i mlecznych. Zastosowano stężenie białek serwatkowych najczęściej występujące w rzeczywistości przemysłowej tj. $18 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Dla białek mlecznych zdecydowano o wyborze stężenia $26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ jako rzeczywistego stężenia białka w niektórych strumieniach poprodukcyjnych [14, 34, 103, 118].

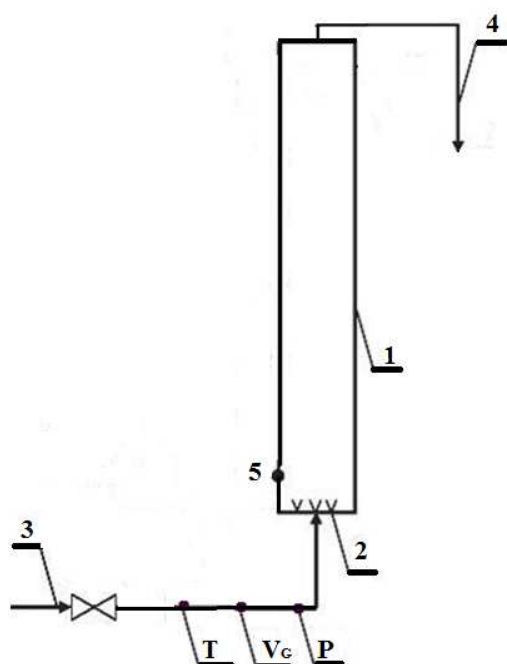
W kolejnym etapie badań separacji pianowej roztworów białek serwatkowych i mlecznych w obecności addytywów zaproponowano zastosowanie substancji dopuszczonych ustawą [159] do stosowania w żywności tj. agaru, karagenu, gumy ksantanowej, gumy karaya, gumy arabskiej, cytrynianu trietylu, węglanu sodu, soli sodowej karboksymetylocelulozy. Ze względu na to, że jako dodatki do żywności stosuje się również środki powierzchniowo czynne, zbadano również wpływ obecności palmitynianu sodu i laurylosulfonianu sodu na przebieg procesu (Tabl. A.1.1. i 2.4.)

3.2. Aparatura

Badania wstępne separacji pianowej roztworów białek serwatkowych i białek mlecznych prowadzono w półperiodycznej szklanej kolumnie barbotażowej (Rys. 3.1. i Rys. 3.2.). Badania wpływu parametrów procesowych i zastosowania addytywów na przebieg i wynik separacji pianowej roztworów białek serwatkowych i białek mlecznych prowadzono w ciągłej współprądowej szklanej kolumnie barbotażowej (Rys. 3.3. i Rys. 3.4.). Charakterystyczne wymiary stosowanych kolumn przedstawione są w tabelicy 3.1.

Tabl. 3.1. Charakterystyczne wymiary kolumny barbotażowej.

Wymiar charakterystyczny	Półperiodyczna kolumna barbotażowa	Współprądowa kolumna barbotażowa
Wysokość kolumny	$h = 0,88 \text{ m}$	$h = 1,22 \text{ m}$
Średnica wewnętrzna kolumny	$D = 0,06 \text{ m}$	$D = 0,06 \text{ m}$
Wysokości zainstalowania króćców, nad dystrybutorem gazu	$h_{kr} = 0,04 \text{ m}$	$h_{kr} = 0,04; 0,23; 0,41; 0,57; 0,705; 0,86; 1,09 \text{ m}$



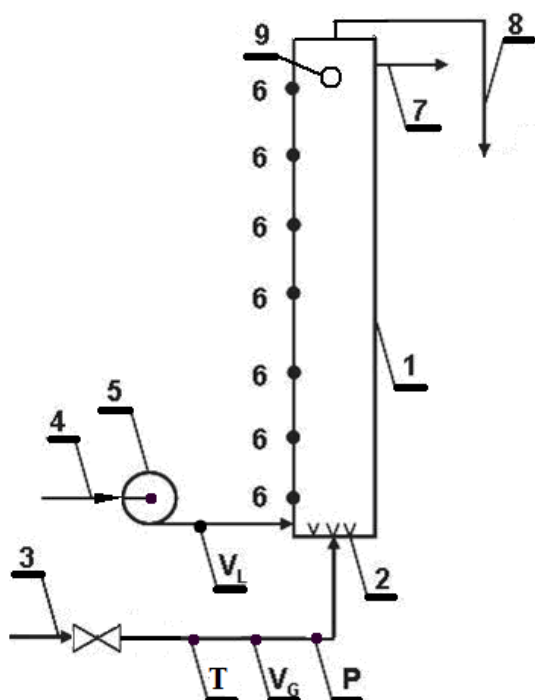
Rys. 3.1. Schemat układu z półperiodyczną kolumną barbotażową.

- 1 – kolumna,
- 2 – dystrybutor powietrza,
- 3 – przewód sprężonego powietrza,
- 4 – przewód odprowadzający pianę,
- 5 – króciec do poboru próbek cieczy,
- P – pomiar ciśnienia powietrza,
- T – pomiar temperatury powietrza,
- V_G – pomiar natężenia przepływu powietrza



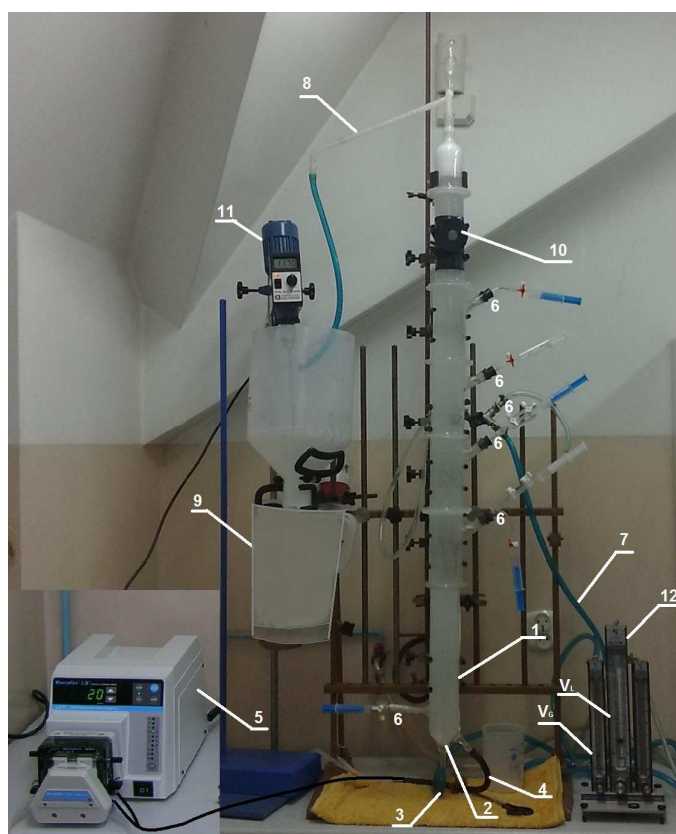
Rys. 3.2. Układ eksperymentalny z półperiodyczną kolumną barbotażową.

- 1 – kolumna, 2 – kondensator piany, 3 – zbiornik piany, 4 – spiek szklany G4, 5 – napęd mieszadła tarczowego, 6 – przewód piany, 7 – przewód cieczy wyczerpanej, 8 – króciec do poboru próbek cieczy, 9 – zestaw rotametrów, 10 – przewód sprężonego powietrza



Rys. 3.3. Schemat układu z ciągłą współprądową kolumną barbotażową.

- 1 – kolumna szklana,
- 2 – dystrybutor powietrza,
- 3 – przewód sprężonego powietrza,
- 4 – przewód doprowadzający surówkę,
- 5 – pompa perystaltyczna,
- 6 – króćce do poboru próbek cieczy,
- 7 – przewód cieczy wyczerpanej,
- 8 – przewód odprowadzający pianę,
- 9 – płytkę szklaną do rejestracji fotograficznej,
- P – pomiar ciśnienia powietrza,
- T – pomiar temperatury powietrza,
- V_G – pomiar natężenia przepływu powietrza,
- V_L – pomiar natężenia przepływu surówki.



Rys. 3.4. Układ eksperymentalny z ciągłą współprądową kolumną barbotażową.

- 1 – kolumna, 2 – dystrybutor powietrza, 3 – przewód sprężonego powietrza, 4 – przewód doprowadzający surówkę, 5 – pompa perystaltyczna, 6 – króćce do poboru próbek, 7 – przewód cieczy wyczerpanej, 8 – przewód piany, 9 – zbiornik kondensatu piany,
- 10 – płytkę szklaną do rejestracji fotograficznej, 11 – napęd mieszała tarczowego,
- 12 – zestaw rotametrów dla powietrza V_G i dla wody V_L

Do kolumny barbotażowej 1 pracującej w sposób półperiodyczny wprowadza się porcję surówki (Rys. 3.2.). Powietrze doprowadza się przez dystrybutor gazu 4, którego rolę pełni zamontowany w dnie kolumny spiek szklany G4. Na przewodzie 10 doprowadzającym powietrze znajduje się termometr T, manometr P i rotametr V_G Gillmont Accuccal Flowmeter Base model f - 4001. Wyprowadzony u szczytu kolumny przewód piany 6 jest nachylony pod kątem 30° do poziomu. Tuż nad spiekem znajduje się króciec 8 do poboru prób cieczy wyczerpanej.

Układ ciągłej współprądowej kolumny barbotażowej 1 przedstawiono na rysunku 3.4. Surówkę doprowadza się przewodem 4 za pomocą pompy perystaltycznej Masterflex M/S 7519-10 Cole Parmer 5 wyposażonej w dwie kasetki MFlex 54321. Poziom lustra cieczy w kolumnie jest stały i wynosi 1,15 m licząc od poziomu dystrybutora gazu. Odbiór 7 cieczy wyczerpanej znajduje się poniżej lustra cieczy. Na przewodzie cieczy wyczerpanej zamontowany jest rotametr 12. Do celów fotograficznych na wysokości 1,07 m nad spiekem w ściankę kolumny wbudowana jest płaska płyta szklana 10, o średnicy 0,025 m. Powietrze doprowadza się przez dystrybutor gazu 2. Na przewodzie 3 doprowadzającym powietrze znajduje się termometr T, manometr P i rotametr V_G . Wylot przewodu piany skierowany jest na tarczę 11 mieszadła tarczowego. Kondensat piany uzyskany w wyniku autokondensacji lub powstały w wyniku działania siły odśrodkowej wytwarzanej za pomocą mieszadła tarczowego spływa grawitacyjnie do odbieralnika 9. W ścianie bocznej kolumny na wysokościach wskazanych w tablicy 3.1. są zamontowane króćce 6 do poboru prób cieczy wyczerpanej.

3.3. Przebieg pomiarów

3.3.1. Przebieg pomiarów w półperiodycznej kolumnie barbotażowej

Badania półperiodycznej separacji pianowej przeprowadza się w kolumnie barbotażowej (Rys. 3.2.), której wymiary przedstawia się w tablicy 3.1. Sprężone powietrze doprowadza się przez wbudowany w dno kolumny spiek szklany G4. Temperaturę, objętościowe natężenie przepływu i nadciśnienie powietrza mierzy się przed wejściem do kolumny. W trakcie procesu separacji pobiera się próbki roztworu przez króciec zamocowany na wysokości 0,04 m tuż nad spiekem. Kondensat piany zbiera się w odbieralniku 9,

opisanym także w literaturze [39]. Po zakończeniu procesu pobiera się próbki kondensatu piany i cieczy wyczerpanej.

3.3.2. Przebieg pomiarów w ciągłej współprądowej kolumnie barbotażowej

Badania ciągłej współprądowej separacji pianowej przeprowadza się w kolumnie barbotażowej (Rys. 3.4.), której wymiary przedstawiono w tablicy 3.1. Sprężone powietrze doprowadza się przez spiek szklany G4. Temperaturę, objętościowe natężenie przepływu i nadciśnienie powietrza mierzy się przed wejściem do kolumny. Roztwór białka ze zbiornika doprowadza się do kolumny za pomocą pompy perystaltycznej 5 przewodem, którego wlot znajduje się w dnie kolumny obok spieku. Na wysokości 1,09 m odprowadza się ciecz wyczerpaną, przy czym objętościowe natężenie przepływu cieczy jest równe objętościowemu natężeniu przepływu surówki. W trakcie separacji pianowej pobiera się próbki roztworu (Rys. 3.3.). Po zakończeniu procesu pobiera się próbkę kondensatu piany powstałego w wyniku autokondensacji lub mechanicznego niszczenia [78, 91]. Dla wybranych próbek analizowano również wartość napięcia powierzchniowego i współczynnika $ChZT^{Cr}$.

Próbki roztworu flotowanego pobiera się na ściśle określonych poziomach, którym odpowiadają ściśle określone czasy flotacji.

3.3.3. Oznaczanie stężenia białek

Istnieje szereg metod jakościowego i ilościowego oznaczania białek [188]. Do najbardziej popularnych zaliczyć można metody: Kjeldahla, pomiaru absorpcji w nadfiolecie, pomiaru absorpcji w nadfiolecie wg Whitakera i Granula [32], Bradford, biuretową, Lowry'ego [81], immunometryczną, Bensadouna i Einsteina oraz metodę formolową. Z powodu wrażliwości na obecność czynników interferujących, w przemyśle mleczarskim najczęściej stosuje się metody formolową i Lowry'ego [50, 127, 137, 188].

W niniejszej pracy zawartość białka w liofilizacie białka serwatkowego i mlecznego wstępnie oznacza się metodą formolową. Zawartość białka w uzyskanych z procesu separacji pianowej próbkach i w kondensacie piany oznacza się metodą Lowry'ego.

Metoda Lowry'ego jest najbardziej czułą, kolorymetryczną metodą oznaczania zawartości białek. Metoda Lowry'ego pozwala na oznaczenie białka w roztworze o stężeniu już od $1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Wykorzystuje się tutaj dwie reakcje chemiczne. Są to: reakcja aminokwasów aromatycznych z odczynnikiem Follina oraz reakcja jonów miedzi Cu^{2+} z wiązaniem

peptydowym, tj. reakcja biuretowa. Odczynnik Follina - Ciocalteu składa się z kwasu fosforowolframowego i fosforomolibdenowego. Aminokwasy aromatyczne powodują rozkład odczynnika, któremu towarzyszy zmiana barwy na intensywnie niebieską. Stężenie barwnego produktu mierzy się spektrofotometrycznie przy długości fali 750 nm a w przypadku roztworów bardziej stężonych przy długości fali $\lambda = 500$ nm. Do analizy używany jest spektrofotometr Hach Lange DR 5000. Mimo, że stosunkowo duża liczba związków uniemożliwia wykonanie analizy [50, 127, 188], metoda pozostaje bardzo czuła w zakresie niskich stężeń białka [208].

W metodzie formolowej analizuje się materiał pochodzenia mlecznego. Próbkę czterokrotnie miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu do uzyskania jasnoróżowej barwy wobec fenoloftaleiny. Następnie wprowadza się roztwór formaliny zobojętniony wodorotlenkiem sodu wobec fenoloftaleiny. Próbkę ponownie miareczkuje się przy użyciu NaOH, do jasnoróżowej barwy, objętość zasady V [cm³] zużyta podczas drugiego miareczkowania posłuży do obliczenia stężenia białka [30, 92].

3.3.4. Wyznaczanie napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe roztworów wyznacza się [20] metodą płytkową przy użyciu tensjometru Krüss K11 jako średnią z dziesięciu wyników i oblicza się jak następuje

$$\sigma = \frac{F}{L_z \cos \theta} \quad (3.1)$$

gdzie:

- F – siła oddziałująca na układ, N
- L_z – długość zwilżania, m
- θ – kąt zwilżania, stopień

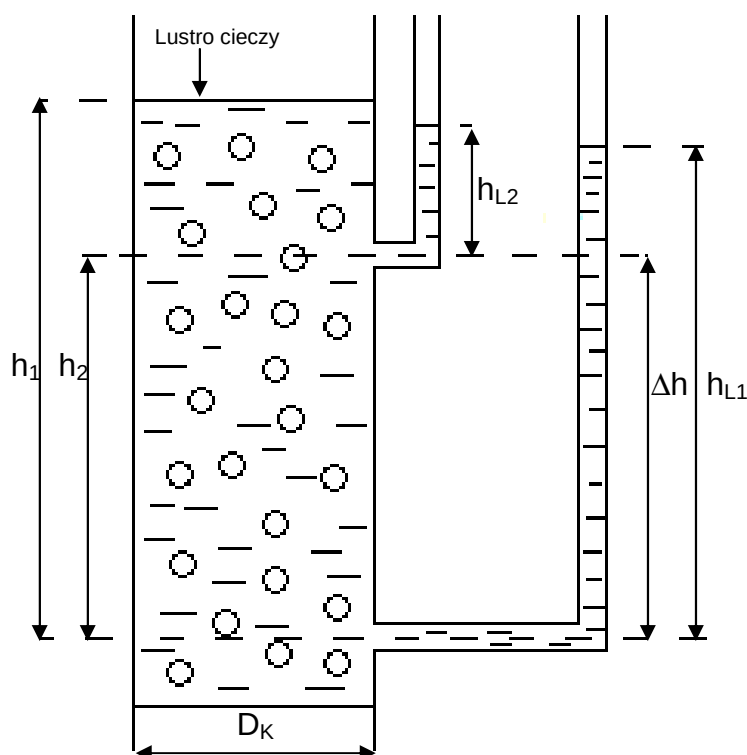
3.3.5. Wyznaczanie wskaźnika ChZT^{Cr}

Zmianę wskaźników ChZT^{Cr} badanych roztworów przed i po flotacji oznaczano kolorymetrycznie za pomocą spektrofotometru Hach Lange DR 5000. Analizie poddawano próbki wprowadzone do roztworów trawiących, poddane inkubacji w reaktorze Hach COD Reactor.

3.3.6. Pomiar stopnia zatrzymania gazu

Stopień zatrzymania gazu wyznacza się stosując różnicową metodę manometryczną (Rys. 3.5.) [72, 73, 89, 124].

W tym celu odczytuje się poziomy rozróżników w rurkach piezometrycznych. Odczyty poziomów h_{L1} i h_{L2} cieczy wykonuje się po czasie, w jakim ustala się stężenie białka w kolumnie półperiodycznej i w wybranym momencie flotacji w kolumnie ciągłej.



Rys. 3.5. Układ do pomiaru stopnia zatrzymania gazu różnicową metodą manometryczną.

3.3.7. Pomiar wielkości pęcherzy

Na podstawie fotografii roju pęcherzy oznaczano wielkość pęcherzy przepływającego powietrza. Po obróbce zdjęć i ich wyostrzeniu w programie graficznym, mierzono średnice co najmniej 1100 pęcherzy.

3.4. Metodyka obliczeń

3.4.1. Prędkość przepływu gazu i cieczy

Objętościowe natężenie przepływu powietrza wskazywane przez rotametr umieszczony pod dystrybutorem powietrza, przelicza się na wartość odpowiadającą ciśnieniu atmosferycznemu uwzględniając nadciśnienie powietrza względem ciśnienia atmosferycznego

$$V_G = V_{GR} \frac{P_{atm} + \Delta P}{P_{atm}} \quad (3.2)$$

gdzie:

P_{atm} – ciśnienie atmosferyczne, Pa

ΔP – nadciśnienie powietrza względem atmosferycznego, Pa

V_{GR} – wartość objętościowego natężenia przepływu powietrza wskazywana przez rotametr, $m^3 \cdot s^{-1}$

Pozorną prędkość przepływu powietrza przez kolumnę barbotażową wyznacza się jako stosunek objętościowego natężenia przepływu powietrza do przekroju poprzecznego kolumny

$$u_G = \frac{4V_G}{\pi D^2} \quad (3.3)$$

gdzie:

V_G – objętościowe natężenie przepływu powietrza, $m^3 \cdot s^{-1}$

V_L – objętościowe natężenie przepływu cieczy, $m^3 \cdot s^{-1}$

D – średnica wewnętrzna kolumny, m

Pozorną prędkość przepływu cieczy u_L wyznacza się z podobnej zależności jak zależność (3.3) wstawiając objętościowe natężenie przepływu cieczy V_L .

3.4.2. Czas flotacji

Czas flotacji równy czasowi przebywania roztworu we współprądowej kolumnie barbotażowej oblicza się następująco

$$\tau = \frac{h_K(1 - \varepsilon)}{u_L} \quad (3.4)$$

gdzie:

u_L – pozorna prędkość przepływu roztworu, $m \cdot s^{-1}$

h_K – wysokość warstwy barbotażowej od poziomu wprowadzenia roztworu do poziomu poboru próby, m

τ – czas flotacji, s

3.4.3. Współczynnik wzbogacenia i stopień wyflotowania

Stopień wyflotowania $R\tau$ i współczynnik wzbogacenia E_0 oblicza się na podstawie wartości stężeń białka w surówce, w próbkach cieczy z kolumny i w kondensacie piany. Próbkę na każdej wysokości pobiera się trzykrotnie i w obliczeniach stosuje się średnią arytmetyczną z oznaczonych stężeń.

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (3.5)$$

gdzie:

- C – średnie stężenie białka w próbce, kg m^{-3} ,
 C_i – stężenie białka w próbce, kg m^{-3}
 n – liczba próbek, -

Oceny efektywności separacji pianowej dokonuje się na podstawie wartości stopnia wyflotowania [75, 79, 88, 94, 106, 173, 198]. Stopień wyflotowania $R\tau$ wyznacza się w sposób następujący

$$R_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \quad (3.6)$$

gdzie:

- C_τ – stężenie składnika flotowanego w roztworze po czasie flotacji τ , kg m^{-3}
 C_0 – stężenie składnika flotowanego w surówce, kg m^{-3}
 R_τ – stopień wyflotowania po czasie flotacji τ -

W celu oceny wyniku separacji pianowej używa się także współczynnika wzbogacenia E_0 [78, 145] wyrażonego stosunkiem stężenia składnika flotowanego w kondensacie piany do stężenia składnika flotowanego w surówce [182, 198]

$$E_0 = \frac{C_k}{C_0} \quad (3.7)$$

gdzie:

- C_K – stężenie składnika flotowanego w kondensacie piany, kg m^{-3}
 C_0 – stężenie składnika flotowanego w surówce, kg m^{-3}

3.4.4. Stała szybkości procesu flotacji białek

Jedną z możliwości opisu przebiegu separacji pianowej są wyniki badań zmian stopnia wyflotowania w czasie dla zmiennych parametrów procesowych: pH, prędkości przepływu gazu, napięcia powierzchniowego [32].

Charakter krzywych zmian stężenia substancji flotowanej w cieczy w kolumnie jest zbliżony do charakteru krzywych zmian stężenia substratu z czasem reakcji chemicznej pierwszego rzędu [32, 94, 171]. Dlatego też zaproponowano opis krzywych równaniem analogicznym do równania pierwszorzędowej reakcji chemicznej [79, 88, 92, 194]

$$-\frac{dC}{d\tau} = k(C_\tau - C_\infty) \quad (3.8)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu

$$-\int_{C_0}^{C_\tau} \frac{dC}{C_\tau - C_\infty} = \int_0^\tau k d\tau \quad (3.9)$$

otrzymuje się zależność w postaci

$$\ln \frac{C_\tau - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = -k\tau \quad (3.10)$$

Uwzględniając definicję stopnia wyflotowania w zależności 3.10 uzyskuje się zależność postaci

$$\ln \left(1 - \frac{R_\tau}{R_\infty} \right) = -k\tau \quad (3.11)$$

Stałą szybkości flotacji k w zależności 3.11 wyznacza się stosując regresję liniową metodą najmniejszych kwadratów.

gdzie:

$-\frac{dC}{d\tau}$ – zmiana stężenia substancji flotowanej w czasie separacji pianowej, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

C_∞ – stężenie białka po zakończeniu flotacji tj. gdy stężenie białka w cieczy wyczerpanej pozostaje niezmiennie w granicach błędu pomiarowego, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

R_∞ – stopień wyflotowania dla C_∞ , –

R_τ – stopień wyflotowania po czasie τ , –

k – stała szybkości separacji pianowej, s^{-1}

τ – czas flotacji, s

3.4.5. Stopień zatrzymania gazu

Stopień zatrzymania gazu wyznacza się różnicową metodą manometryczną (Rys. 3.5.)

$$\varepsilon = \frac{(h_1 - h_2) - (h_{L1} - h_{L2})}{h_1 - h_2} = \frac{\Delta h - (h_{L1} - h_{L2})}{\Delta h} \quad (3.12)$$

gdzie:

h_1 – wysokość warstwy barbotażowej nad poziomem zamontowania rurki piezometrycznej 1, m

h_2 – wysokość warstwy barbotażowej nad poziomem zamontowania rurki piezometrycznej 2, m

h_{L1} – wysokość słupa cieczy w rurce piezometrycznej 1, m

h_{L2} – wysokość słupa cieczy w rurce piezometrycznej 2, m

Δh – różnica wskazań rurek piezometrycznych, m

3.4.6. Średnica pęcherzy gazu

Rozkład wielkości pęcherzy i średnicę Sautera oblicza się w procesie ciągłej współprądowej separacji pianowej na podstawie zdjęć pęcherzy gazu. Średnicę Sautera wyznacza się na podstawie średnic co najmniej 1100 pęcherzy powietrza. Wyniki analizowano na podstawie wartości przedstawionych poniżej parametrów rozkładu wielkości pęcherzy [72].

Średnica średnia arytmetyczna d_a jest pierwszym momentem zwykłym rozkładu

$$d_a = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (3.13)$$

Odchylenie standardowe σ_s informuje o rozproszeniu wyników wokół wartości średniej

$$\sigma_s = \left(\frac{\sum_{i=1}^n n_i (d_i - d_a)^2}{\sum_{i=1}^n n_i} \right)^{0,5} \quad (3.14)$$

Współczynnik asymetrii A_3 opisany zależnością

$$A_3 = \frac{\sum_{i=1}^n n_i (d_i - d_a)^3}{\sigma_s^3 \sum_{i=1}^n n_i} \quad (3.15)$$

jest równy zero, jeżeli rozkład jest symetryczny. Jeśli dominanta krzywej rozkładu znajduje się dla wartości niższych od średniej arytmetycznej, to występuje tzw. prawostronne

ogonowanie krzywej rozkładu. Jeśli dominanta krzywej rozkładu jest przesunięta w stronę wartości wyższych od średniej arytmetycznej średnicy występuje tzw. lewostronne ogonowanie krzywej rozkładu.

Współczynnik ekscesu A_4 informuje o smukłości rozkładu

$$A_4 = \frac{\sum_{i=1}^n n_i (d_i - d_a)^4}{\sigma_s^4 \sum_{i=1}^n n_i} - 3 \quad (3.16)$$

Zdefiniowany wyżej współczynnik ekscesu dla rozkładu normalnego jest równy zero. Wartości mniejsze od zera świadczą o spłaszczeniu rozkładu w porównaniu z rozkładem normalnym. Wartości większe od zera świadczą o wysmukleniu rozkładu w porównaniu z rozkładem Gaussa zwane są też spłaszczeniem dodatnim rozkładu.

Objętościowo – powierzchniowa średnica Sautera zdefiniowana jest następująco:

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (3.17)$$

gdzie:

- d_i – średnica pęcherza gazu, m
- n_i – liczba pęcherzy o średnicy d_i , -

3.4.7. Powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz

Wielkość powierzchni międzyfazowej gaz - ciecz oblicza się następująco

$$a = \frac{6\varepsilon}{d_{32}} \quad (3.18)$$

gdzie:

- a – powierzchnia międzyfazowa gaz - ciecz, $m^2 \cdot m^{-3}$
- ε – stopień zatrzymania gazu, -

4. DISKUSJA WYNIKÓW

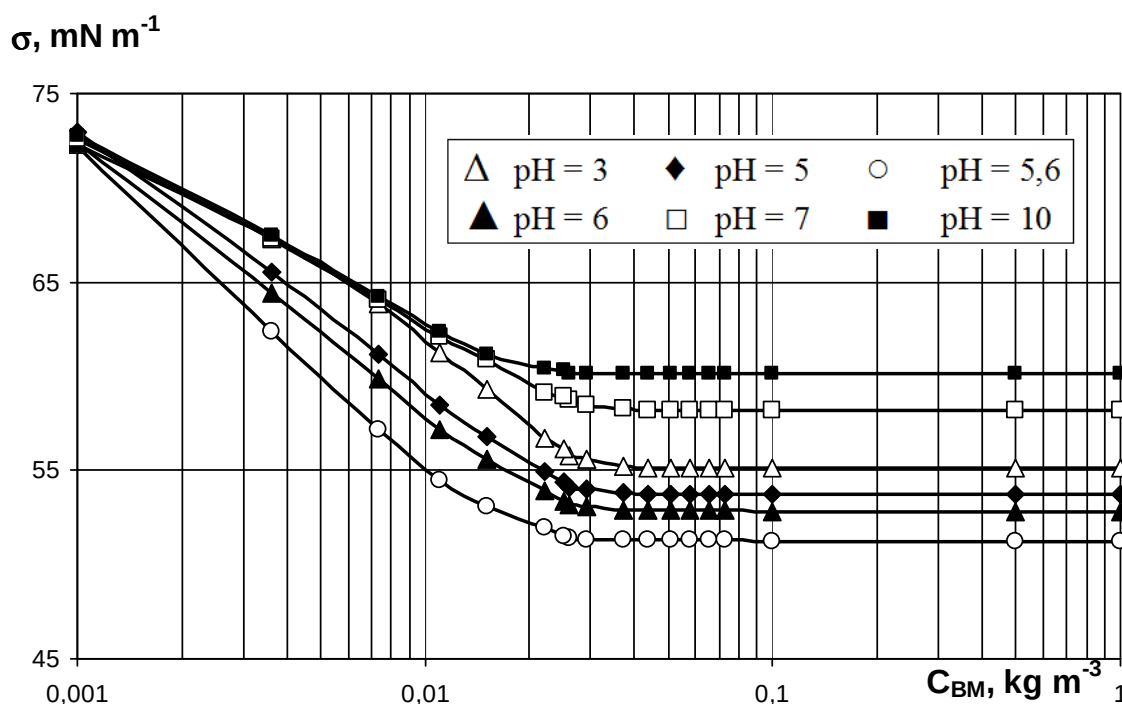
4.1. Napięcie powierzchniowe

4.1.1. Napięcie powierzchniowe roztworów białek serwatkowych i mlecznych

Na rysunku 4.1. dla wartości pH od 3 do 10 przedstawione są krzywe napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia białek mlecznych w roztworze, a na rysunku 4.2. od stężenia białek serwatkowych w roztworze.

Wiadomo, że napięcie powierzchniowe roztworów białek jest najniższe w punkcie izoelektrycznym. Ponieważ zarówno białka mleczne, jak i białka serwatkowe są mieszaniną wielu białek, wypadkowa wartość pH punktu izoelektrycznego zależy od aktualnego składu mieszaniny białek.

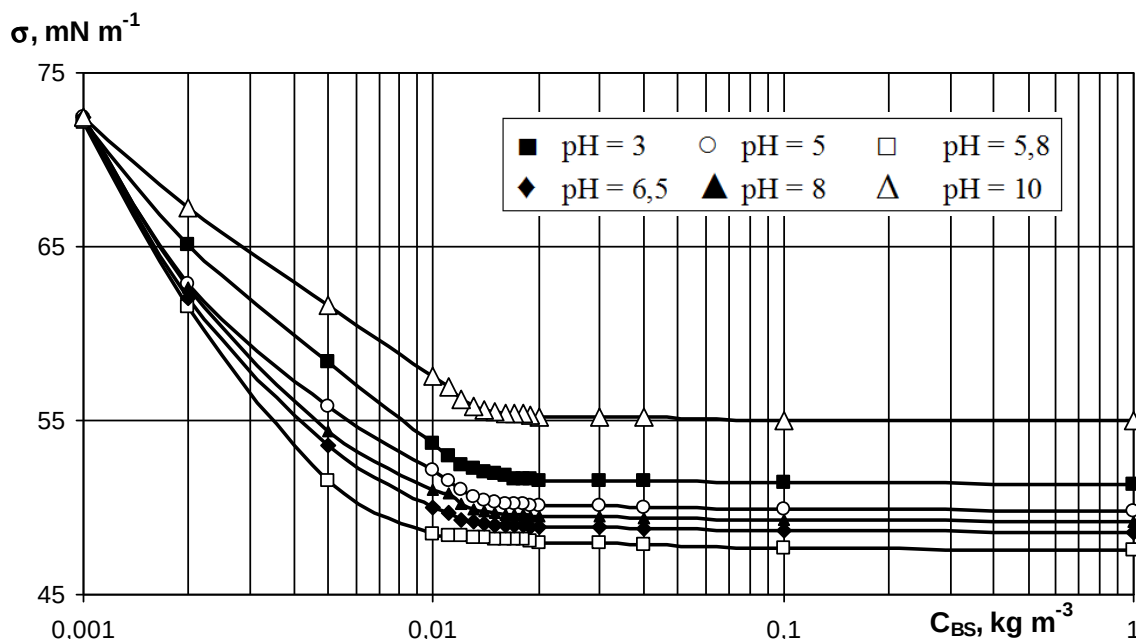
W wyniku analizy zmian napięcia powierzchniowego dla białek mlecznych (Rys. 4.1.) w zakresie wartości od 72,8 do 51,2 mN·m⁻¹ stwierdzono, że punkt izoelektryczny badanej mieszaniny białek mlecznych występuje dla pH = 5,6.



Rys. 4.1. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia białek mlecznych w surowce.

Na rysunku 4.2. przedstawiającym krzywe zależności napięcia powierzchniowego od stężenia białka serwatkowego w roztworach o różnym pH, można zaobserwować spadek

napięcia powierzchniowego od 72,8 do 47,6 mN m⁻¹ ze wzrostem stężenia białka serwatkowego w granicach od 8 do 100 g·m⁻³. W wyniku tych badań stwierdzono, że punkt izoelektryczny mieszaniny badanych białek serwatkowych występuje dla pH = 5,8.



Rys. 4.2. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia białek serwatkowych w surówce.

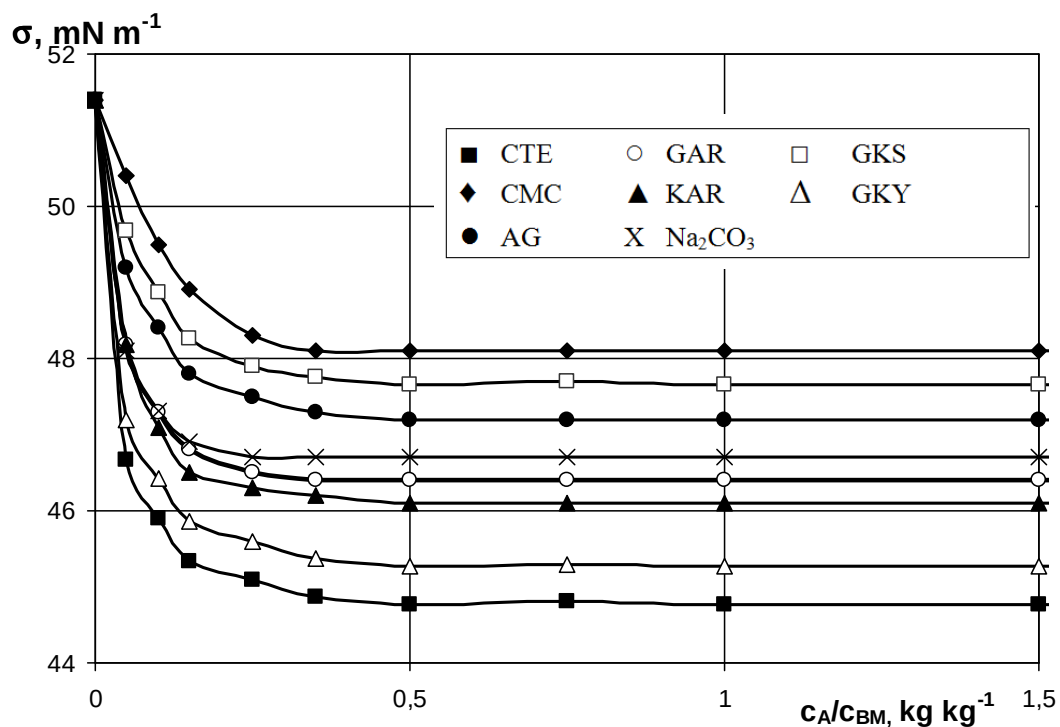
Warto podkreślić, że wyznaczone wartości pH punktów izoelektrycznych (Rysunki 4.1. i 4.2.) są bardzo bliskie wartościom pH naturalnej serwatki i pH modelowych roztworów białek mlecznych.

Analiza zmian napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia białek serwatkowych i mlecznych w roztworze dla różnych pH (Rysunki 4.1. i 4.2.) pozwala również stwierdzić, że stosowanie silnie kwaśnych i silnie zasadowych pH nie sprzyja uzyskiwaniu niskich wartości napięcia powierzchniowego dla roztworów. W wymienionych warunkach cząsteczki białka są otoczone warstwami solwatacyjnymi ograniczającymi powstawanie aglomeratów. Aglomeraty natomiast powstają w punkcie izoelektrycznym [87], a ponieważ cechuje je wyższa hydrofobowość, roztwory zawierające aglomeraty wykazują niższe napięcie powierzchniowe niż roztwory, w których aglomeraty nie występują.

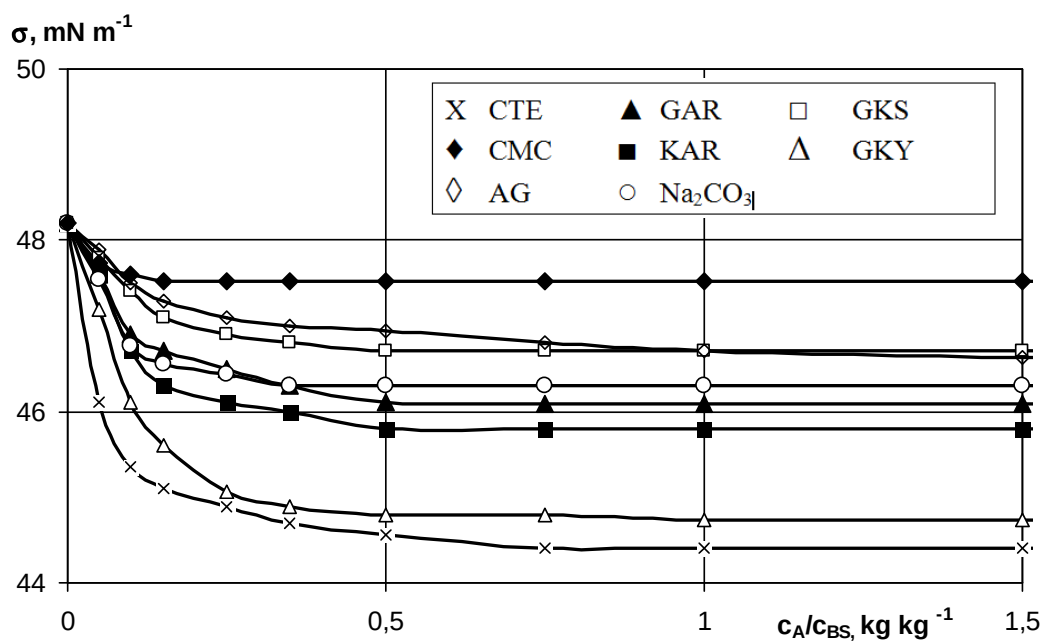
4.1.2. Napięcie powierzchniowe roztworów białek serwatkowych i mlecznych z addytywami

Następnym krokiem było zbadanie, jak zmienia się wartość napięcia powierzchniowego roztworów białek w obecności addytywów wprowadzonych do roztworów białek. W badaniach stosowano roztwory białek serwatkowych i mlecznych, dla których

krzywa malejąca zależności $\sigma = f(C)$ (Rysunki od 4.3. do 4.6.) osiąga graniczną stałą wartość napięcia powierzchniowego.



Rys. 4.3. Zależność napięcia powierzchniowego od stosunku stężeń masowych addytyw i białek mlecznych w roztworze. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,6.

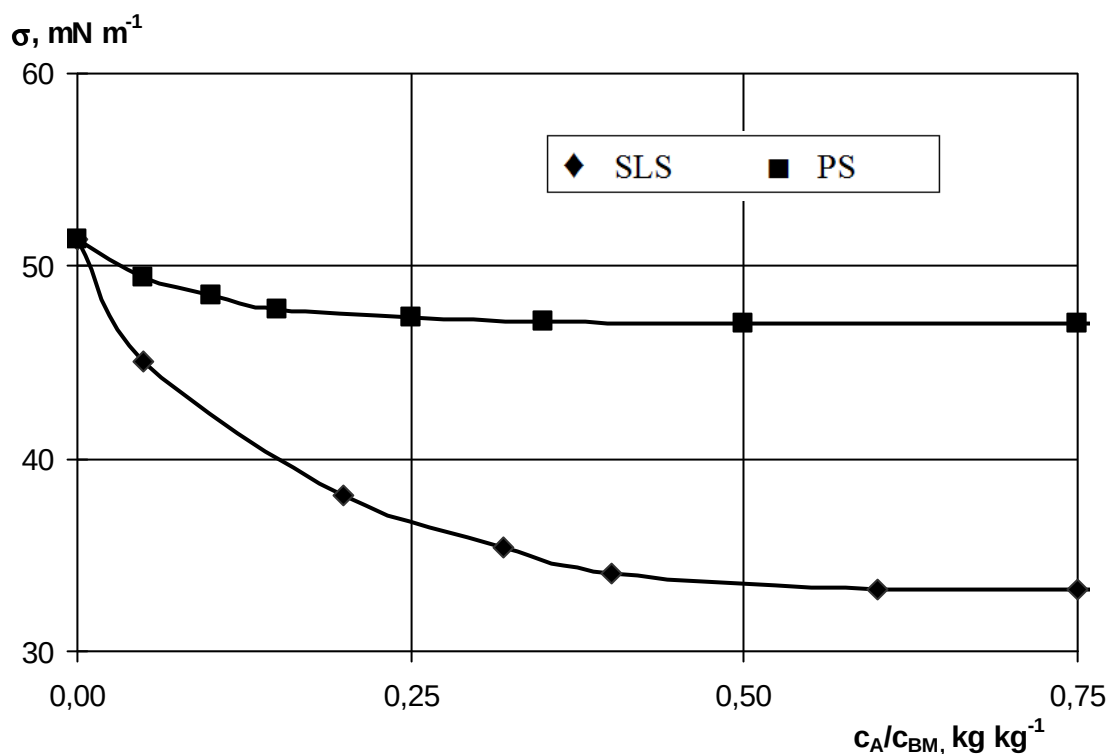


Rys. 4.4. Zależność napięcia powierzchniowego od stosunku stężeń masowych addytyw i białek serwatkowych w roztworze. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,8.

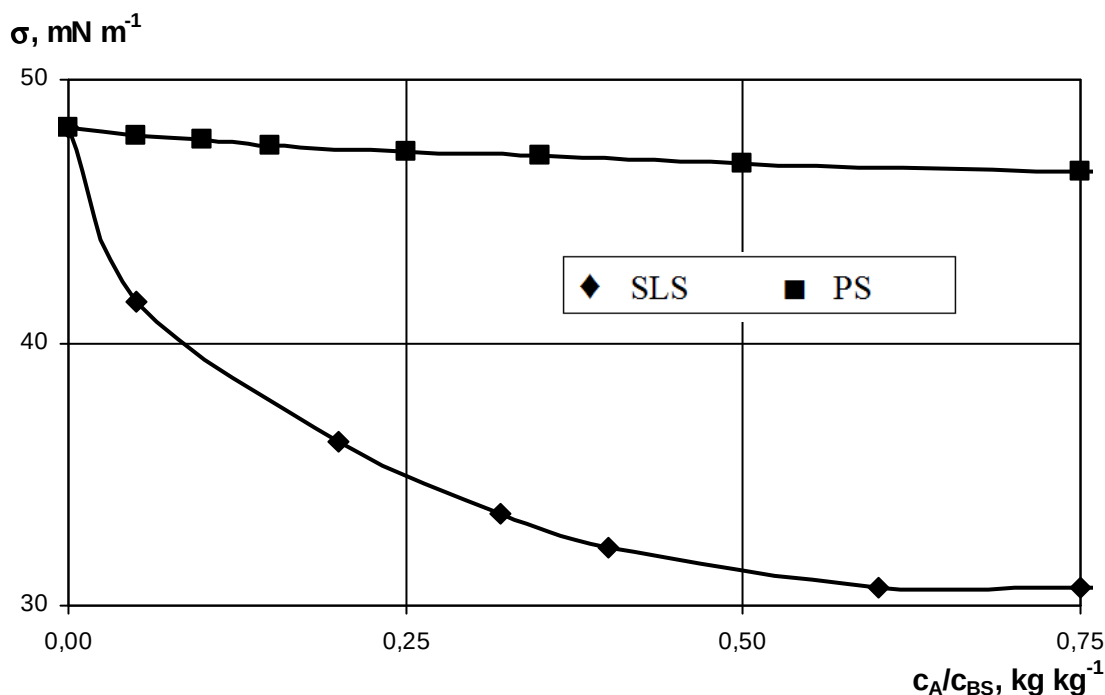
Badania wpływu stosunku stężeń masowych addytywów i białek na wartość napięcia powierzchniowego wykonywano dla $\text{pH} = 5,6$ w przypadku białek mlecznych i $\text{pH} = 5,8$ w przypadku białek serwatkowych. Stężenie białek mlecznych w roztworze wynosi $26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, a stężenie białek serwatkowych $18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Dla wybranych addytywów dopuszczonych do stosowania w żywności wyniki przedstawiono na rysunkach 4.3. i 4.4., a dla surfaktantów na rysunkach 4.5. i 4.6.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że obecność każdej spośród zaproponowanych substancji wpływa na wartość napięcia powierzchniowego roztworów białek. Wartość napięcia powierzchniowego zmienia się niewiele w przypadku substancji dopuszczonych do stosowania w żywności, bo maleje o 2 % dla soli sodowej karboksymetylocelulozy, o 5 % dla gumy karaya i o 12 % dla cytrynianu trietylu, jeśli stężenie tych substancji przekracza nawet o 50 % stężenie białka. Uzyskane przebiegi krzywych napięcia powierzchniowego od stosunku stężeń addytywu i białka, pozwalają wnioskować, że wpływ gumy karaya i cytrynianu trietylu na przebieg separacji pianowej jest najsilniejszy.

Wprowadzenie surfaktantów do surówki białek serwatkowych i mlecznych wywołuje spadek wartości napięcia powierzchniowego nawet o 35 %.



Rys. 4.5. Zależność napięcia powierzchniowego od stosunku stężeń masowych surfaktantu i białek mlecznych w roztworze. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

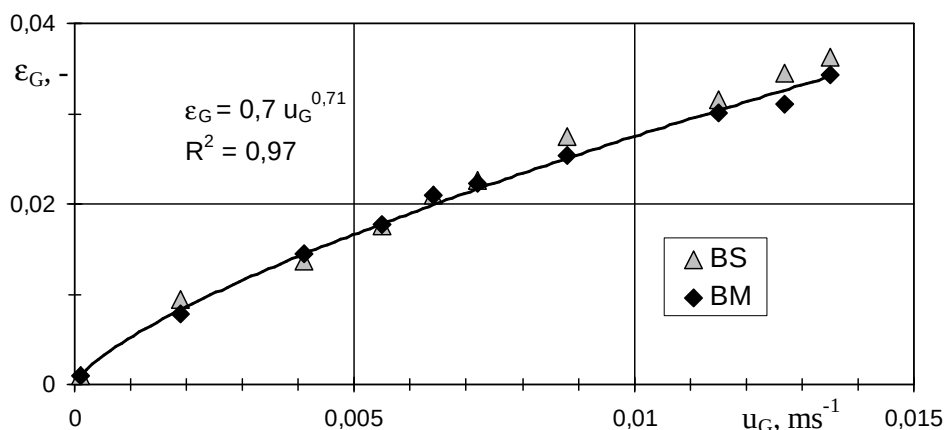


Rys. 4.6. Zależność napięcia powierzchniowego od stosunku stężeń masowych surfaktantu i białek serwatkowych w roztworze. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,8.

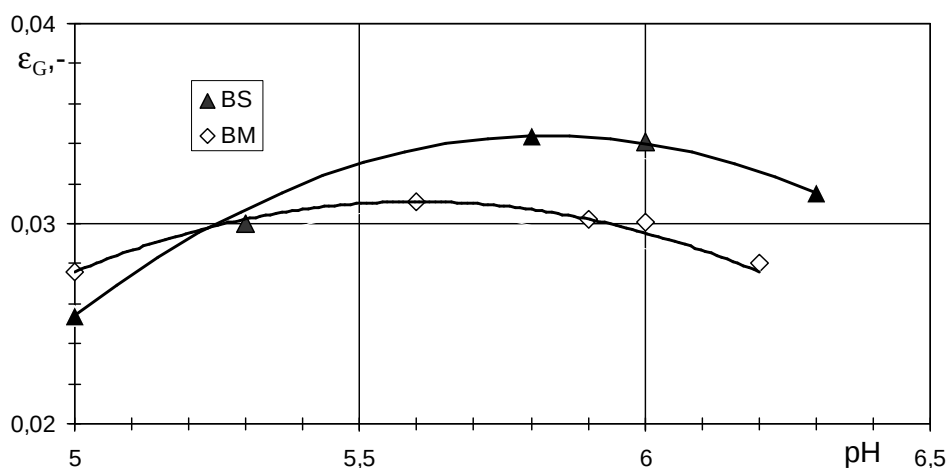
Obniżenie napięcia powierzchniowego o około $17 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ w roztworach białek serwatkowych i mlecznych z dodatkiem surfaktantów jest korzystne i może być wykorzystane w separacji pianowej białek. Ponieważ jednak, na podstawie doniesień literaturowych wiadomo, że wysokie stężenia surfaktantów wpływają niekorzystnie na strukturę białek, doprowadzając do zerwania mostków disiarczkowych i w konsekwencji do zniszczenia struktury drugorzędowej, a ponadto surfaktanty cechują się wysokimi wartościami wskaźników ChZT^{Cr} , ich zastosowanie jest uzasadnione, jeśli istotny jest wysokiej czystości strumień cieczy wyczerpanej, nie zaś wartościowy jest kondensat piany tj. skoncentrowany roztwór białek.

4.2. Stopień zatrzymania gazu

Na rysunkach od 4.7. do 4.9. przedstawiono zależność stopnia zatrzymania gazu od parametrów procesowych i składu roztworów białek serwatkowych (BS) i mlecznych (BM) w mieszaninie z addytywami dopuszczonymi do stosowania w żywności lub odpowiednio z surfaktantami.



Rys. 4.7. Wpływ prędkości przepływu powietrza na stopień zatrzymania gazu.
 $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BS}} = 5,8$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BM}} = 5,6$.



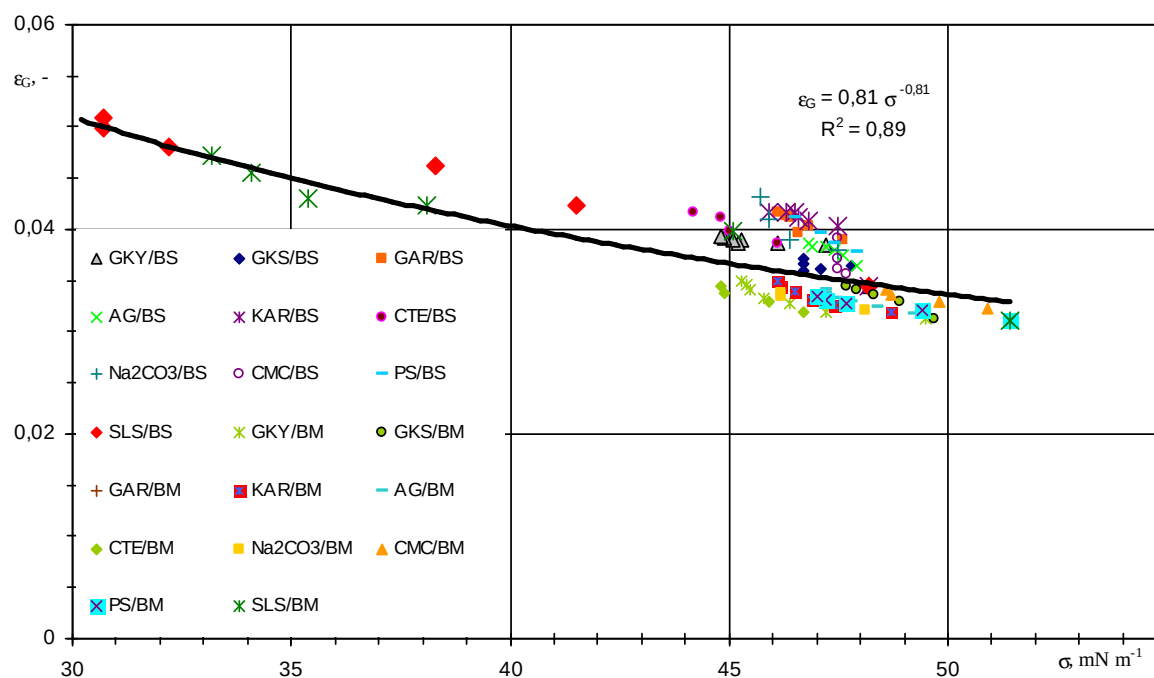
Rys. 4.8. Wpływ pH na stopień zatrzymania gazu w roztworach białek.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Na rysunku 4.7. przedstawiono wpływ prędkości przepływu powietrza na stopień zatrzymania gazu. Stwierdzono, że stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,71 zarówno w procesie separacji pianowej białek serwatkowych jak i mlecznych. Są to wyniki podobne do uzyskiwanych w kolumnach barbotażowych z fazą ciekłą będącą roztworami wodnymi różnorodnych substancji [49, 53, 60, 61, 72, 130, 170].

Analiza wpływu pH surowki na stopień zatrzymania gazu (Rys. 4.8.) pozwala stwierdzić, że zarówno w przypadku roztworu białek mlecznych, jak i serwatkowych zatrzymanie gazu przyjmuje najwyższe wartości w okolicach punktu izoelektrycznego tj. odpowiednio 5,6 i 5,8. Jak już wspomniano, dla tej charakterystycznej wartości pH białka wykazują najmniejszą rozpuszczalność, co sprzyja powstawaniu aglomeratów. Aglomeraty

adsorbują się na powierzchni międzyfazowej, skutkując silniejszym obniżeniem napięcia powierzchniowego niż występujące w obecności pojedynczych cząsteczek białek.

Jak wykazano wcześniej (Rysunki od 4.3. do 4.6.) wprowadzenie addytywów do roztworów białek serwatkowych i mlecznych powoduje spadek napięcia powierzchniowego. Na rysunku 4.9. przedstawiono wpływ napięcia powierzchniowego roztworów na stopień zatrzymania gazu.



Rys. 4.9. Wpływ napięcia powierzchniowego roztworów białek serwatkowych i mlecznych z addytywami na stopień zatrzymania gazu.
 $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BS}} = 5,8$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BM}} = 5,6$.

Analiza wyników (Rys. 4.9.) wskazuje, że obecność addytywów: karagenu, agaru, gumy ksantanowej, gumy arabskiej, gumy karaya, węglanu sodu, soli sodowej karboksymetylocelulozy, cytrynianu trietylu, palmitynianu sodu, laurylosulfonianu sodu, a także wzrost stężenia białka w surówce powodują obniżenie napięcia powierzchniowego. Skutkiem tego rośnie stopień zatrzymania gazu. Im wyższe jest stężenie addytywów i surfaktantów w roztworach białek serwatkowych i mlecznych, tym efekt ten jest wyraźniejszy. Wyniki wskazują, że stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do napięcia powierzchniowego w potęgze - 0,81. Zależność ta jest zbliżona do występującej w korelacjach Hikity i Kikukawy [61] oraz Kumara i in. [109] (Tabl. 2.1.). Zgodnie z oczekiwaniem dane przedstawione na rysunku 4.9. wskazują, że wartości stopnia zatrzymania gazu w roztworach białek serwatkowych i mlecznych z surfaktantami są wyższe, niż w

roztworach białek serwatkowych i mlecznych z addytywami dopuszczonymi do stosowania w żywności. Jest to spowodowane silnym obniżeniem napięcia powierzchniowego roztworów wskutek obecności surfaktantów.

4.3. Średnica Sautera

Na rysunkach od 4.10. do 4.12. przedstawiono wpływ prędkości przepływu powietrza, pH, napięcia powierzchniowego i składu roztworów białek serwatkowych (BS) i mlecznych (BM) bez i z addytywami dopuszczonymi do stosowania w żywności oraz surfaktantami na średnicę Sautera pęcherzy gazu. Wartości średnic Sautera obliczono (zależność 3.19) na podstawie rozkładów wielkości pęcherzy powietrza przedstawionych w załączniku w rozdziale A.3.

Parametry rozkładu wielkości pęcherzy powietrza podczas separacji pianowej przedstawiono w tablicach od 4.1. do 4.26. Każdy punkt na rysunkach od 4.10. do 4.12. przedstawia średnicę Sautera obliczoną na podstawie co najmniej 1100 średnic pęcherzy wyznaczonych metodą fotograficzną.

Tabl. 4.1. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych.
 $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,8.

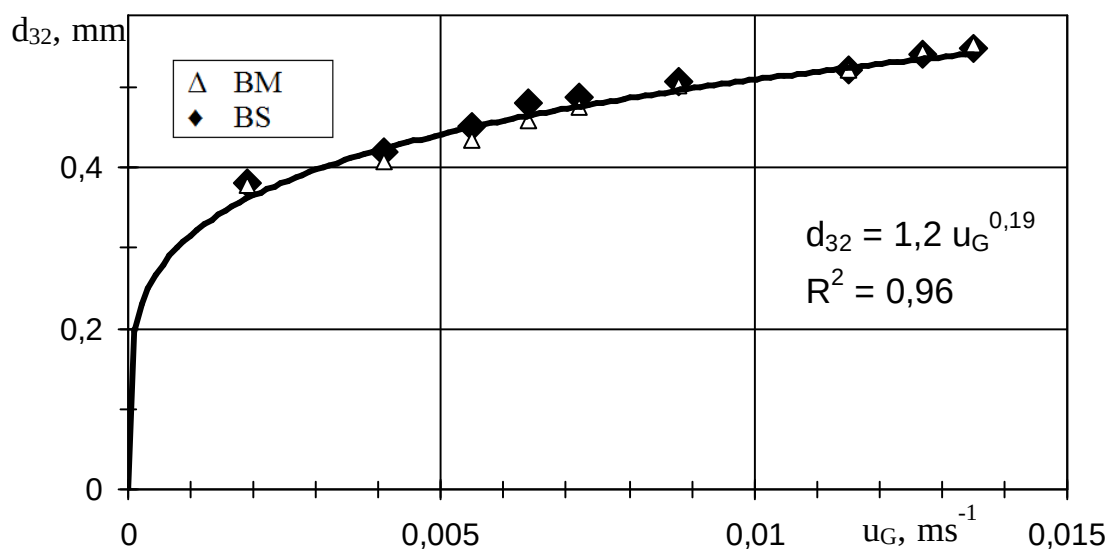
$u_G, \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	n_i	d_{32}, mm	d_a, mm	σ_s, mm	A_3	A_4
0,0019	1321	0,381	0,283	0,117	0,875	1,105
0,0041	1356	0,420	0,320	0,126	0,793	1,372
0,0055	1475	0,451	0,362	0,130	0,203	0,673
0,0072	1488	0,489	0,409	0,128	0,038	1,219
0,0088	1510	0,508	0,429	0,127	-0,139	1,218
0,0115	1490	0,522	0,441	0,128	-0,242	1,554
0,0127	1519	0,541	0,463	0,126	-0,518	1,036

Tabl. 4.2. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych.
 $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,6.

$u_G, \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	n_i	d_{32}, mm	d_a, mm	σ_s, mm	A_3	A_4
0,0019	1275	0,378	0,279	0,114	0,494	0,183
0,0041	1250	0,407	0,319	0,111	0,383	0,668
0,0055	1517	0,434	0,350	0,122	0,161	0,703
0,0064	1487	0,459	0,375	0,128	0,048	0,806
0,0072	1571	0,477	0,397	0,127	0,021	0,819
0,0088	1536	0,503	0,423	0,123	-0,056	0,860
0,0127	1564	0,545	0,431	0,136	-0,189	1,661
0,0135	1644	0,553	0,472	0,133	-0,552	1,191

Na rysunku 4.10. przedstawiona jest zależność średnicy Sautera od prędkości przepływu powietrza. Wartości średnic Sautera wyznaczono na podstawie rozkładów wielkości pęcherzy gazu w roztworach białek serwatkowych (Rysunki

od A.3.1.1. do A.3.1.7.) i roztworach białek mlecznych (Rysunki od A.3.2.1 do A.3.2.8.). Parametry rozkładu zestawiono w tablicach 4.1. i 4.2. Obliczenia wskazują, że średnica Sautera jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,19. Jest to wynik zbliżony do otrzymanego przez Kawalec – Pietrenko [72]. Wartości średnic Sautera dla białek serwatkowych i mlecznych o wartościach pH odpowiednio 5,8 i 5,6 są podobne, ponieważ prawie takie same są wartości napięcia powierzchniowego roztworów ww białek i wynoszą dla białek serwatkowych $48,2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, a mlecznych $51,4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.



Rys. 4.10. Wpływ prędkości przepływu powietrza na średnicę Sautera.
 $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BS}} = 5,8$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BM}} = 5,6$.

Jednocześnie zaobserwowano wzrost średnic pęcherzy oraz spadek współczynnika asymetrii ze wzrostem prędkości przepływu gazu. Im wyższa prędkość przepływu gazu tym bardziej smukły staje się rozkład wielkości pęcherzy i stąd wynika wyższa wartość współczynnika ekscesu rozkładu wielkości pęcherzy. Ze wzrostem prędkości przepływu gazu rośnie odchylenie standardowe. Analiza danych na rysunkach od A.3.1.1. do A.3.1.7. i od A.3.2.1. do A.3.2.8. pozwala ponadto zaobserwować przesunięcie dominanty rozkładu w stronę średnic pęcherzy większych dla wyższych prędkości przepływu gazu.

Tabl. 4.3. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.

$C_0, \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	n_i	d_{32}, mm	d_a, mm	σ_s, mm	A_3	A_4
8	1429	0,561	0,505	0,114	-0,677	1,106
15	1482	0,548	0,459	0,133	-0,538	1,072
18	1519	0,541	0,463	0,126	-0,518	1,036
100	1643	0,516	0,430	0,125	0,122	0,564

Tabl. 4.4. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.

$C_0, \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	n_i	d_{32}, mm	d_a, mm	σ_s, mm	A_3	A_4
10	1426	0,611	0,499	0,114	-0,208	1,719
18	1422	0,592	0,453	0,139	-0,194	1,714
26	1564	0,545	0,431	0,136	-0,189	1,661
70	1445	0,538	0,433	0,133	0,201	0,617
100	1692	0,534	0,411	0,127	0,392	0,371

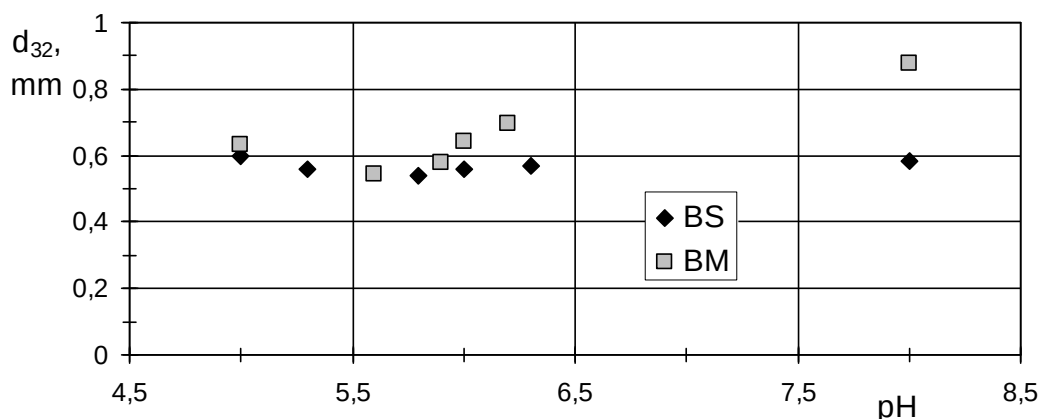
Rozkłady wielkości pęcherzy gazu w zależności od stężenia surówki przedstawiono na rysunkach od A.3.3.1. do A.3.3.6. i od A.3.4.1. do A.3.4.5. Parametry rozkładu zestawiono w tablicach 4.3. i 4.4. Stwierdzono, że średnica Sautera spada ze wzrostem stężenia białek w roztworach, a więc ze spadkiem napięcia powierzchniowego (Rysunki 4.1. i 4.2.). Ponadto ze spadkiem napięcia powierzchniowego maleją również średnica pęcherzy i współczynnik spłaszczenia, natomiast rośnie współczynnik asymetrii rozkładu średnic. Im wyższe stężenie białka w surówce, tym bardziej spłaszczony staje się rozkład wielkości pęcherzy i wydłuża się ogon po prawej stronie krzywej rozkładu.

Tabl. 4.5. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

pH	n_i	d_{32}, mm	d_a, mm	σ_s, mm	A_3	A_4
5	1461	0,596	0,509	0,114	-0,335	-0,127
5,5	1666	0,558	0,466	0,138	0,093	-0,068
5,8	1519	0,541	0,463	0,126	-0,518	1,036
6	1507	0,561	0,567	0,125	0,058	1,022
8	1569	0,584	0,541	0,169	0,159	1,052

Tabl. 4.6. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

pH	n_i	d_{32}, mm	d_a, mm	σ_s, mm	A_3	A_4
5	1457	0,632	0,611	0,114	-0,355	-0,065
5,6	1564	0,545	0,531	0,136	-0,189	1,661
6	1520	0,576	0,597	0,117	-0,239	0,410
6,5	1529	0,642	0,554	0,139	-0,648	0,445
7	1708	0,694	0,584	0,147	-0,896	0,964
8	1513	0,877	0,776	0,184	0,245	1,605



Rys. 4.11. Wpływ pH na średnicę Sautera.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Na rysunku 4.11. przedstawiono zależność średnicy Sautera od pH roztworów białek serwatkowych i mlecznych. Wartości średnicy Sautera wyznaczono na podstawie rozkładu wielkości pęcherzy gazu zamieszczonych w załączniku A.3. na rysunkach od A.3.5.1. do A.3.5.5. i od A.3.6.1. do A.3.6.6. Jak widać (Rys. 4.11.) średnica Sautera przyjmuje najniższe wartości w okolicach punktu izoelektrycznego tj. dla pH = 5,8 dla białek serwatkowych i pH = 5,6 dla białek mlecznych. Jednocześnie zaobserwowano, że dla wymienionych wartości pH występują najwyższe wartości współczynnika ekscesu, tj. rozkłady są najbardziej smukłe.

Wpływ napięcia powierzchniowego na wartość średnicy Sautera dla roztworów białek serwatkowych i mlecznych o pH charakterystycznym dla ich punktu izoelektrycznego, zbadano także w obecności substancji mających wspomagać separację pianową tj. addytywów i surfaktantów. Zastosowano różne wartości stosunku stężeń addytywów i białka w roztworze. Rozkłady wielkości pęcherzy powietrza podczas separacji pianowej w wymienionych roztworach przedstawiono w załączniku w rozdziale A.3. na rysunkach od A.3.7.1. do A.3.26.5., zaś parametry rozkładów zestawiono w tablicach od 4.7. do 4.26.

Tabl. 4.7. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem gumy ksantanowej GKS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,8.

$C_{\text{GKS}}/C_{\text{BS}}$	η_i	d_{32} , mm	d_a , mm	σ_s , mm	A_3	A_4
0,05	1511	0,537	0,484	0,130	-0,203	-0,121
0,15	1481	0,538	0,473	0,124	-0,403	-0,154
0,25	1390	0,533	0,462	0,127	0,129	0,608
0,35	1523	0,531	0,453	0,133	0,109	0,781
0,5	1382	0,528	0,440	0,130	0,298	0,821

Tabl. 4.8. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem gumy ksantanowej GKS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{GKS}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1543	0,538	0,474	0,125	-0,332	-0,029
0,15	1491	0,535	0,464	0,129	-0,130	0,167
0,25	1392	0,528	0,459	0,127	0,139	0,670
0,35	1562	0,521	0,450	0,132	0,084	0,602
0,5	1403	0,520	0,446	0,129	0,252	0,694

Tabl. 4.9. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem gumy karaya GKY. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{GKY}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1399	0,531	0,486	0,134	-0,027	0,101
0,1	1498	0,526	0,479	0,129	-0,063	0,034
0,15	1530	0,518	0,460	0,132	0,914	0,458
0,2	1566	0,514	0,457	0,129	0,351	1,105
0,25	1499	0,511	0,451	0,129	0,380	1,138
0,35	1512	0,512	0,434	0,124	0,359	1,168

Tabl. 4.10. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem gumy karaya GKY. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{GKY}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1386	0,541	0,493	0,131	-0,098	-0,196
0,1	1543	0,540	0,478	0,132	-0,088	-0,031
0,2	1573	0,511	0,452	0,135	0,203	0,941
0,25	1484	0,498	0,454	0,124	0,333	1,042
0,35	1381	0,487	0,433	0,127	0,402	1,086

Tabl. 4.11. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem gumy arabskiej GAR. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{GAR}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1541	0,544	0,476	0,130	-0,355	-0,096
0,1	1460	0,532	0,470	0,126	-0,167	0,427
0,25	1381	0,531	0,460	0,124	0,121	1,076
0,3	1518	0,530	0,440	0,130	0,424	1,089
0,5	1423	0,523	0,438	0,129	0,577	0,995

Tabl. 4.12. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem gumy arabskiej GAR. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{GAR}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1555	0,534	0,476	0,132	-0,289	0,130
0,1	1431	0,522	0,470	0,133	-0,196	0,141
0,25	1277	0,506	0,460	0,132	0,485	1,872
0,3	1374	0,503	0,440	0,127	0,671	2,279
0,5	1490	0,500	0,438	0,138	0,791	3,591

Tabl. 4.13. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem agaru AG. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{AG}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1497	0,536	0,461	0,131	-0,239	-0,113
0,15	1472	0,526	0,459	0,123	-0,235	0,653
0,2	1371	0,521	0,456	0,127	0,200	0,795
0,25	1437	0,516	0,456	0,130	0,223	0,972
0,35	1467	0,508	0,453	0,129	0,229	0,971
0,5	1410	0,502	0,431	0,130	0,255	0,996

Tabl. 4.14. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem agaru AG. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{AG}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1588	0,543	0,492	0,131	-0,366	-0,126
0,15	1381	0,522	0,474	0,124	-0,277	0,185
0,2	1357	0,513	0,457	0,128	0,295	1,307
0,25	1414	0,506	0,458	0,128	0,297	1,326
0,35	1441	0,501	0,453	0,128	0,296	1,310

Tabl. 4.15. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem karagenu KAR. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{KAR}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1430	0,534	0,457	0,132	-0,394	0,055
0,15	1459	0,525	0,455	0,124	-0,378	0,048
0,2	1393	0,521	0,455	0,130	0,117	0,524
0,25	1475	0,516	0,452	0,128	0,177	0,921
0,35	1426	0,504	0,445	0,124	0,286	1,298

Tabl. 4.16. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem karagenu KAR. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{KAR}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1405	0,533	0,498	0,127	-0,277	-0,022
0,15	1405	0,510	0,465	0,123	-0,272	0,103
0,2	1522	0,507	0,459	0,134	0,242	0,554
0,25	1592	0,503	0,456	0,135	0,307	0,832
0,35	1426	0,491	0,457	0,125	0,386	1,298

Tabl. 4.17. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem cytrynianu trietylu CTE. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{CTE}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1661	0,525	0,441	0,145	0,050	-0,499
0,25	1619	0,519	0,436	0,135	0,043	-0,375
0,3	1396	0,510	0,452	0,129	0,169	1,244
0,5	1303	0,504	0,452	0,124	0,402	2,071

Tabl. 4.18. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem cytrynianu trietylu CTE. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{CTE}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1699	0,504	0,438	0,140	-0,038	-0,496
0,25	1609	0,494	0,422	0,139	0,099	-0,109
0,3	1382	0,492	0,446	0,131	0,134	1,338
0,5	1368	0,487	0,438	0,135	0,163	1,398

Tabl. 4.19. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem węglanu sodu WS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{WS}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1657	0,524	0,424	0,133	-0,045	-0,403
0,25	1540	0,513	0,415	0,132	-0,039	-0,451
0,5	1511	0,509	0,410	0,131	0,207	1,340
0,7	1418	0,507	0,419	0,129	0,321	1,964

Tabl. 4.20. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem węglanu sodu WS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{WS}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1633	0,535	0,424	0,134	-0,051	-0,473
0,25	1580	0,524	0,412	0,135	-0,009	-0,443
0,5	1533	0,518	0,409	0,132	0,376	1,269
0,7	1437	0,515	0,417	0,130	0,488	1,940

Tabl. 4.21. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy CMC. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{CMC}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1625	0,539	0,432	0,142	-0,042	-0,458
0,25	1674	0,535	0,421	0,138	-0,036	-0,429
0,5	1719	0,530	0,405	0,144	0,223	1,118
0,7	1364	0,526	0,438	0,128	0,289	1,604

Tabl. 4.22. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy CMC. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{CMC}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1619	0,540	0,427	0,138	0,006	-0,425
0,25	1642	0,534	0,422	0,137	0,032	-0,397
0,5	1639	0,531	0,415	0,135	0,622	1,410
0,7	1351	0,528	0,426	0,134	0,716	2,487

Tabl. 4.23. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem palmitynianu sodu PS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

C_{PS}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1608	0,533	0,452	0,144	-0,057	-0,436
0,25	1532	0,522	0,439	0,139	0,027	-0,375
0,5	1387	0,511	0,456	0,128	0,123	1,214
0,7	1349	0,508	0,443	0,133	0,179	1,264

Tabl. 4.24. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem palmitynianu sodu PS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{PS}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1689	0,533	0,469	0,146	-0,057	-0,440
0,25	1587	0,528	0,456	0,140	0,028	-0,379
0,5	1274	0,518	0,472	0,130	0,126	1,227
0,7	1465	0,512	0,461	0,135	0,180	1,276

Tabl. 4.25. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu SLS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

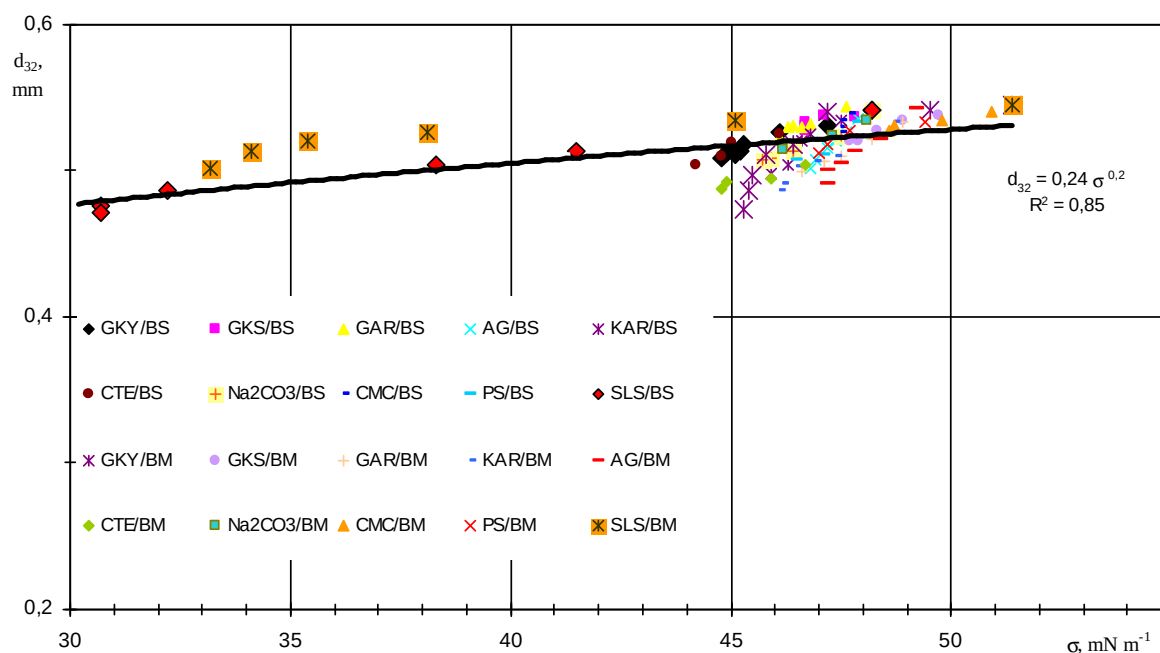
C_{SLS}/C_{BS}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1709	0,513	0,444	0,140	-0,035	-0,311
0,08	1604	0,504	0,434	0,138	-0,001	-0,377
0,1	1374	0,486	0,455	0,126	0,266	1,302
0,15	1305	0,476	0,453	0,123	0,317	1,846
0,2	1343	0,471	0,434	0,127	0,338	2,140

Tabl. 4.26. Parametry rozkładów wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu SLS. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

C_{SLS}/C_{BM}	n_i	$d_{32}, \text{ mm}$	$d_a, \text{ mm}$	$\sigma_s, \text{ mm}$	A_3	A_4
0,05	1711	0,534	0,439	0,137	-0,071	-0,295
0,08	1642	0,526	0,429	0,139	0,007	-0,148
0,1	1419	0,521	0,445	0,131	0,059	0,912
0,15	1335	0,513	0,435	0,134	0,168	1,096
0,2	1427	0,502	0,439	0,128	0,178	1,128

Dla wszystkich wprowadzonych do roztworów białek serwatkowych i mlecznych addytywów tj. karagenu, gumy ksantanowej, gumy karaya, gumy arabskiej, agaru, cytrynianu trietylu, węglanu sodu i soli sodowej karboksymetylocelulozy stwierdzono nieznaczny spadek średnicy Sautera ze wzrostem stosunku stężeń masowych addytywu i białka (Tablice od 4.7. do 4.26.). Ponadto w odniesieniu do charakterów rozkładów wielkości pęcherzy zaobserwowano wzrost wartości współczynników asymetrii i ekscesu ze spadkiem napięcia powierzchniowego, a więc ze wzrostem stężenia addytywów w roztworze. Dominanty rozkładów przesuwają się w stronę małych średnic. Tendencja ta jest bardziej widoczna w przypadku roztworów białek serwatkowych i mlecznych, do których wprowadzono

surfaktanty, tj. palmitynian sodu i laurylosulfonian sodu. W roztworach białek przy wzroście stężenia surfaktantów zaobserwowano silny spadek napięcia powierzchniowego i średnicy Sautera. Spadek średnicy pęcherzy jest korzystny, ponieważ prędkość wznoszenia dużych pęcherzy gazu jest wysoka, zatem czas przebywania pęcherzy w warstwie barbotażowej jest niekorzystnie krótszy. Ponadto międzyfazowa powierzchnia właściwa tej samej objętości gazu zdyspergowanego na małe pęcherze jest większa niż utworzona przez pęcherze duże.



Rys. 4.12. Wpływ napięcia powierzchniowego roztworów białek serwatkowych i mlecznych z addytywami na średnicę Sautera.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BS}} = 5,8$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BM}} = 5,6$.

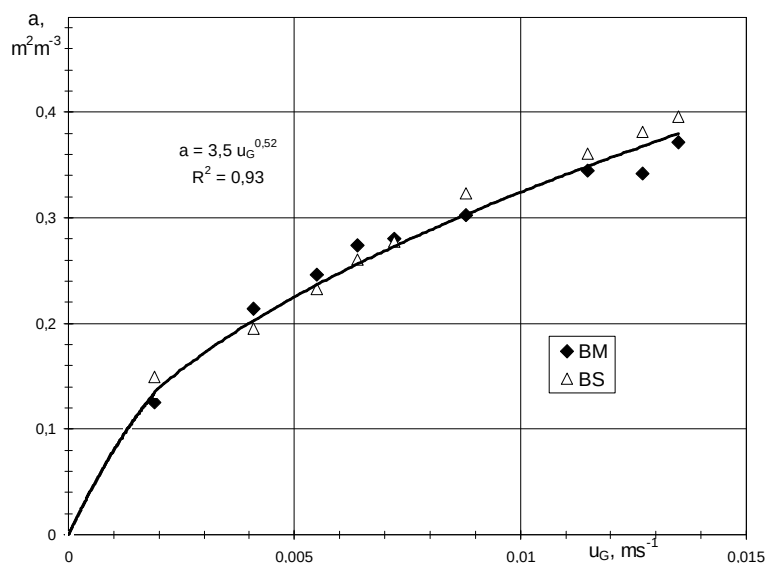
Uzyskane na podstawie rozkładów wielkości pęcherzy gazu wartości średnicy Sautera w zależności od napięcia powierzchniowego przedstawiono na rysunku 4.12. Stwierdzono, że średnica Sautera jest proporcjonalna do napięcia powierzchniowego w potęgę 0,2.

4.4. Powierzchnia międzyfazowa

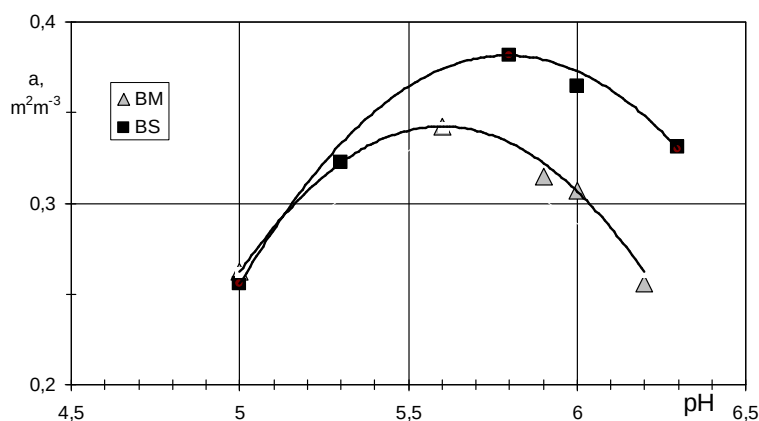
Na rysunkach 4.13. i 4.14. przedstawiono wpływ parametrów procesowych i składu roztworów na wielkość powierzchni międzyfazowej.

Wyniki przedstawione na rysunku 4.13. wskazują, że wielkość powierzchni międzyfazowej jest silnie zależna od prędkości przepływu powietrza i jest do niej proporcjonalna w potęgę 0,52, a więc w przybliżeniu proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z prędkości przepływu gazu.

Jak można zauważyć (Rys. 4.14) wielkość powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz zależy od pH roztworów i przyjmuje najwyższe wartości w otoczeniu punktu izoelektrycznego tj. około $\text{pH} = 5,6$ dla roztworów białek mlecznych i około $\text{pH} = 5,8$ dla roztworów białek serwatkowych. Wielkość powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz jest czynnikiem kluczowym dla adsorpcji białka w procesie separacji pianowej. Dlatego też na podstawie ww danych eksperymentalnych (Rys. 4.14.) stosowano ww wartości pH surówek białek serwatkowych i mlecznych z addytywami.



Rys. 4.13. Wpływ prędkości przepływu powietrza na wielkość powierzchni międzyfazowej.
 $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BS}} = 5,8$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{\text{BM}} = 5,6$.



Rys. 4.14. Wpływ pH na wielkość powierzchni międzyfazowej.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0^{\text{BS}} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $C_0^{\text{BM}} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Następnie zbadano wpływ składu roztworów poddawanych separacji pianowej na wielkość powierzchni międzyfazowej. W zależności od składu, roztwory białek

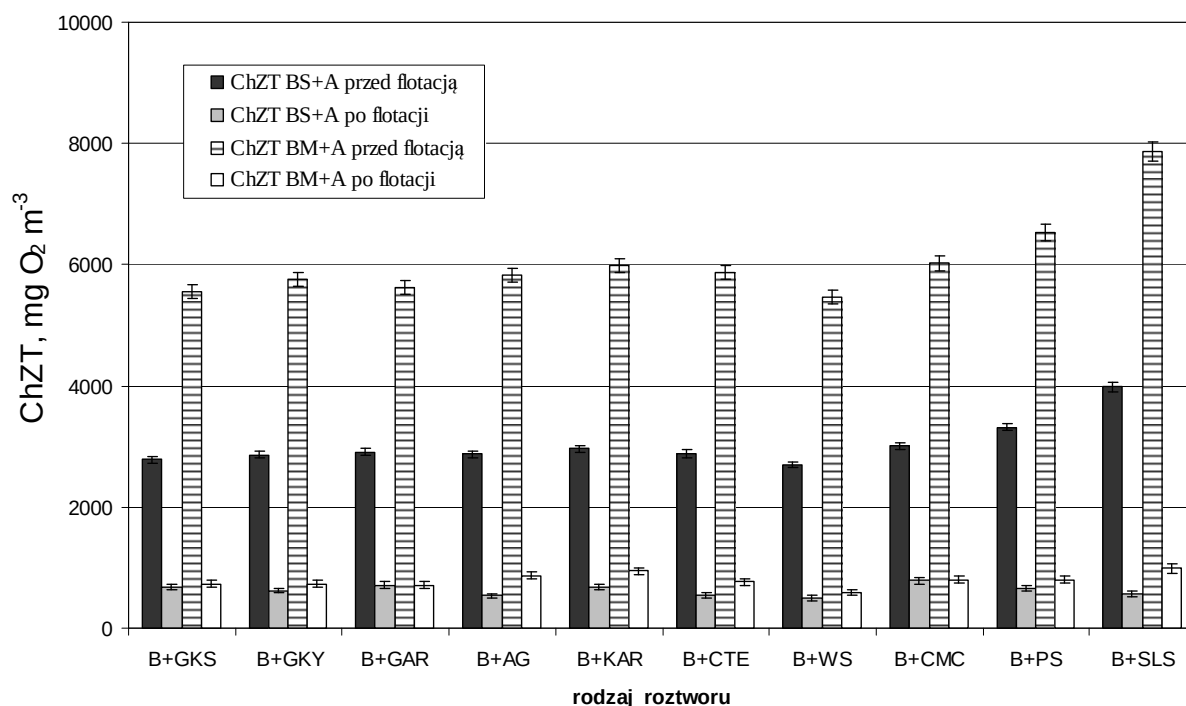
serwatkowych i mlecznych charakteryzują się różnymi wartościami napięcia powierzchniowego (Rysunki od 4.1. do 4.6.). Wprowadzając do surówki substancje wspomagające flotację tj. karagen, gumę ksantanową, gumę karaya, gumę arabską, agar, cytrynian trietylu, węglan sodu, sól sodową karboksymetylocelulozy, palmitynian sodu, laurylosulfonian sodu uzyskano roztwory o różnych wartościach napięcia powierzchniowego. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie zależności wielkości generowanej powierzchni międzyfazowej od napięcia powierzchniowego roztworów. W efekcie tych badań uzyskano zależność eksperymentalną w postaci $a = 20,25 \sigma^{-1,01}$. Zatem z dobrym przybliżeniem można sformułować wniosek, że powierzchnia międzyfazowa pęcherze powietrza - ciecz jest odwrotnie proporcjonalna do napięcia powierzchniowego $a \sim \sigma^{-1}$ roztworów białek z addytywami w zakresie napięcia od 30 do 50 mN·m⁻¹.

Napięcie powierzchniowe roztworów białek serwatkowych i mlecznych ulega zmianie wskutek wprowadzenia do roztworów poddawanych flotacji addytywów wspomagających proces flotacji. Najwyższe wartości powierzchni międzyfazowej uzyskano w roztworach białek serwatkowych i mlecznych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu. Z punktu widzenia wielkości powierzchni międzyfazowej najkorzystniejszymi addytywami dopuszczonymi ustawą do stosowania w żywności są karagen, węglan sodu, agar, guma karaya i cytrynian trietylu, powodujące największy wzrost powierzchni pęcherze gazu – ciecz.

4.5. Wskaźnik ChZT^{Cr}

Na rysunku 4.15. przedstawiono wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu wyznaczonego metodą dichromianową w roztworach białek serwatkowych i mlecznych z addytywami przed i po separacji pianowej.

Dla wszystkich stosowanych addytywów tj. surfaktantów i substancji, które nie są surfaktantami, widoczny jest spadek wartości wskaźnika ChZT^{Cr} po przeprowadzeniu separacji pianowej w stosunku do wartości ChZT^{Cr} przed procesem separacji.



4.15. Wartości ChZT^{Cr} roztworów białek serwatkowych i mlecznych z addytywami przed i po flotacji we współprądowej kolumnie barbotażowej.

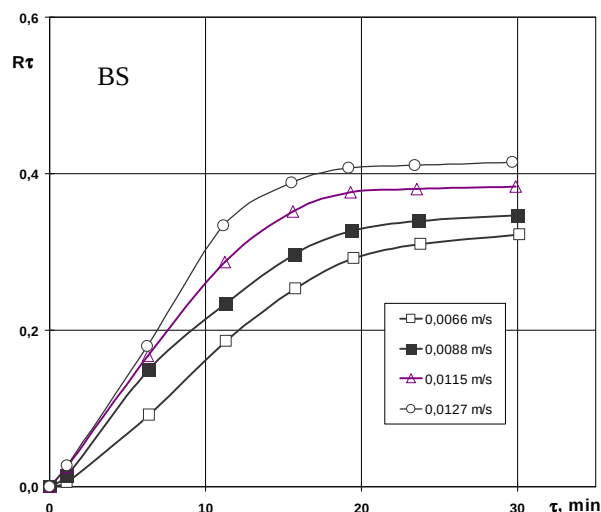
4.6. Stopień wyflotowania

Wyniki badań przebiegu separacji pianowej białek serwatkowych i białek mlecznych we współprądowej kolumnie barbotażowej w formie zależności stopnia wyflotowania od czasu trwania procesu przedstawione są w rozdziałach od 4.6.1. do 4.6.3.

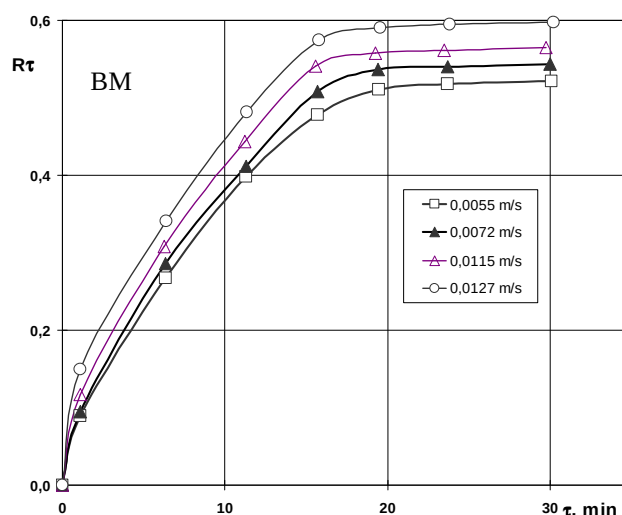
4.6.1. Wpływ prędkości przepływu gazu

Na rysunkach 4.16. i 4.17. przedstawiono krzywe przebiegu separacji pianowej białek serwatkowych i mlecznych dla różnych prędkości przepływu powietrza.

W badaniach zastosowano roztwory o stężeniach białka wynoszących odpowiednio 18 i 26 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ dla białek serwatkowych i mlecznych, których napięcia powierzchniowe wynoszą odpowiednio 48,2 i 51,4 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (Rysunki 4.1. i 4.2.)



Rys. 4.16. Wpływ prędkości przepływu gazu na przebieg separacji pianowej białek serwatkowych. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



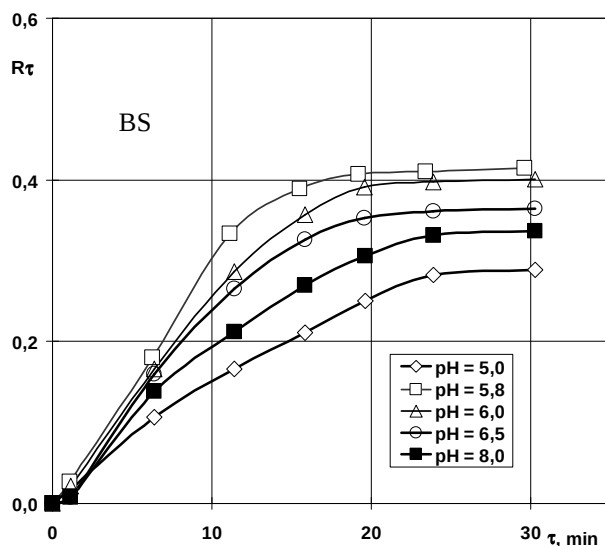
Rys. 4.17. Wpływ prędkości przepływu gazu na przebieg separacji pianowej białek mlecznych. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

Analiza otrzymanych wyników separacji pianowej białek serwatkowych (Rys. 4.16.) i białek mlecznych (Rys. 4.17.) pozwala stwierdzić, że ustalone końcowe wartości stopnia wyflotowania są najwyższe dla najwyższej prędkości przepływu gazu po czasie 25 minut. Przyczyną prawdopodobnie jest najintensywniejsze mieszanie w warstwie barbotażowej i większe prawdopodobieństwo zaadsorbowania się cząsteczek białka na powierzchni pęcherza powietrza. Jest oczywiste, że czas kontaktu przepływającego przez kolumnę roztworu z pęcherzami powietrza, jest jednym z czynników decydujących o ilości białka zaadsorbowanego na powierzchni pęcherzy.

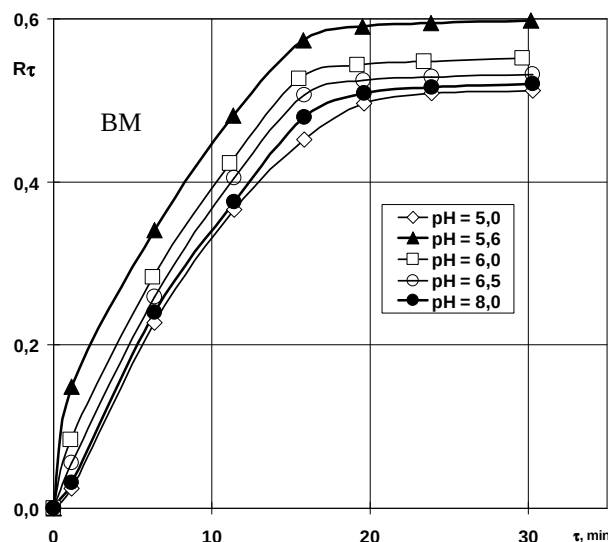
4.6.2. Wpływ pH

Na rysunkach 4.18. i 4.19. przedstawiono krzywe przebiegu separacji pianowej dla różnych wartości pH. W badaniach zastosowano stężenia białek $18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ i $26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ odpowiednio dla białek serwatkowych i mlecznych oraz prędkość przepływu gazu $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Analiza otrzymanych wyników pozwala stwierdzić, że najwyższe wartości stopnia wyflotowania, osiągane są dla wartości pH bliskich wartości wypadkowego punktu izoelektrycznego mieszaniny białek serwatkowych, tj. 5,8 i odpowiednio białek mlecznych, tj. 5,6. Są to wartości pH bliskie naturalnym pH roztworów surowek białek serwatkowych i mlecznych stosowanych w niniejszych badaniach. Z punktu widzenia ewentualnych praktycznych zastosowań korzystny jest brak potrzeby regulacji pH w celu uzyskania wyższej wartości stopnia wyflotowania.



Rys. 4.18. Wpływ pH na przebieg separacji pianowej białek serwatkowych. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

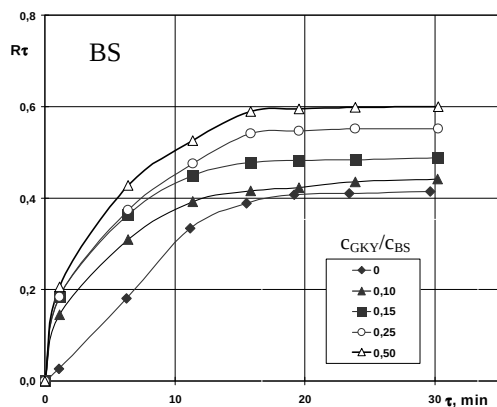


Rys. 4.19. Wpływ pH na przebieg separacji pianowej białek mlecznych. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

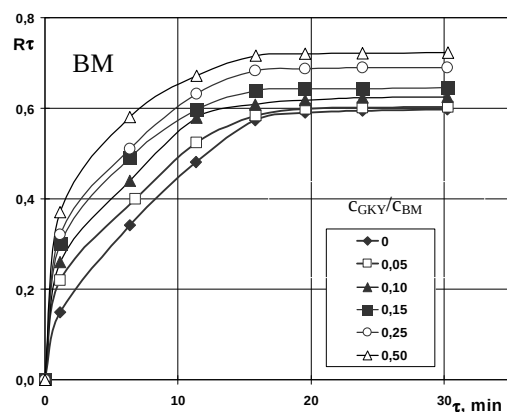
Jak stwierdzono wyżej (Rozdział 4.1.1.), roztwory białek serwatkowych i mlecznych charakteryzują się najniższym napięciem powierzchniowym w punkcie izoelektrycznym (Rysunki 4.1. i 4.2.). Analiza przebiegu separacji pianowej dla różnych pH i analiza wielkości powierzchni międzyfazowej w zależności od pH (Rys. 4.14.) pozwala wnioskować, że występowanie w punkcie izoelektrycznym aglomeratów cząsteczek białka, ich wyższa hydrofobowość oraz niskie napięcie powierzchniowe sprzyjają separacji pianowej, ponieważ w punkcie tym uzyskano najlepsze rezultaty separacji pianowej wyrażone końcowym stopniem wyflotowania białek zarówno serwatkowych, jak i mlecznych.

4.6.3. Wpływ stężenia dodatków do żywności

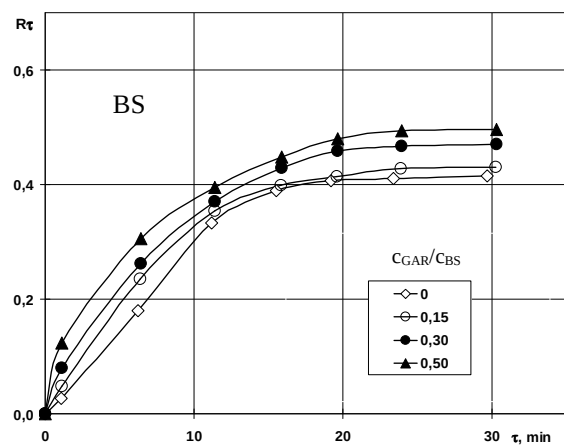
Na rysunkach od 4.20. do 4.35. przedstawiono przebieg separacji pianowej białek serwatkowych i mlecznych z wybranymi addytywami dopuszczonymi do stosowania w żywności: gumą karaya, gumą arabską, gumą ksantanową, agarem, karagenem, cytrynianem trietylu, węglanem sodu i solą sodową karboksymetylocelulozy w formie zależności stopnia wyflotowania od czasu trwania procesu.



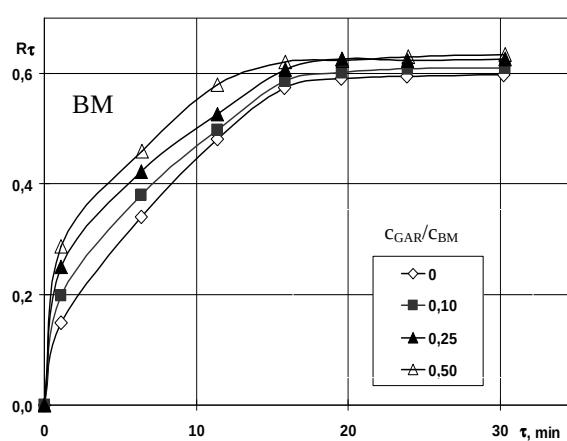
Rys. 4.20. Przepięcie separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem gumy karaya GKY.
 $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



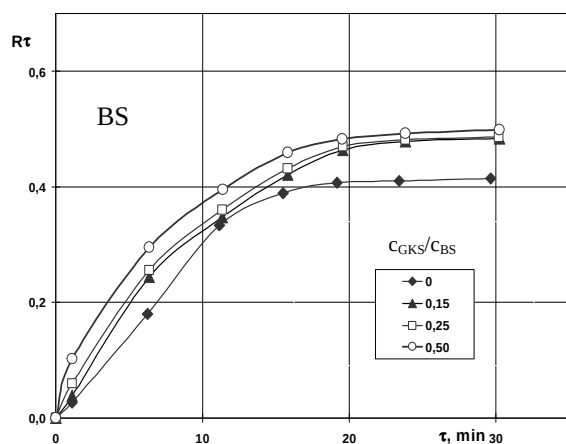
Rys. 4.21. Przepięcie separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem gumy karaya GKY.
 $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



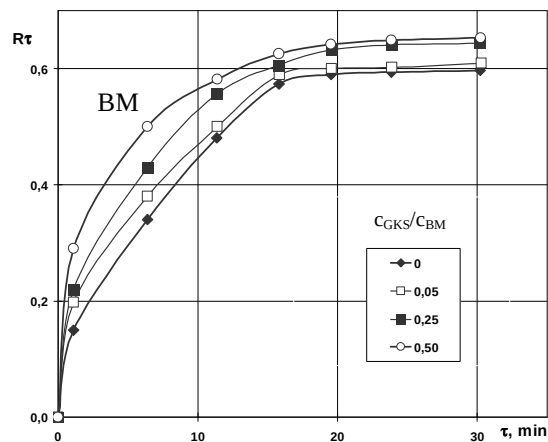
Rys. 4.22. Przepięcie separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem gumy arabskiej GAR.
 $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



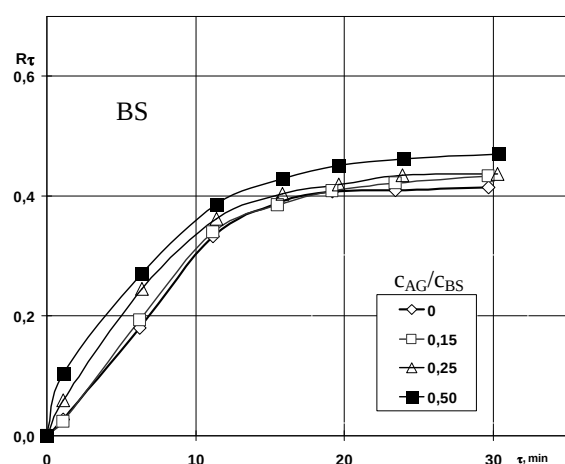
Rys. 4.23. Przepięcie separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem gumy arabskiej GAR.
 $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



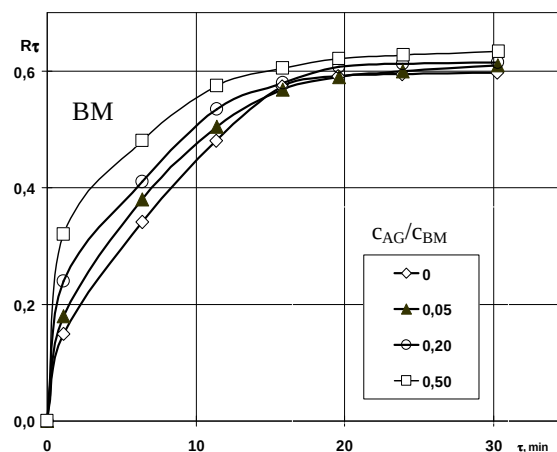
Rys. 4.24. Przepięcie separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem gumy ksantanowej GKS. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



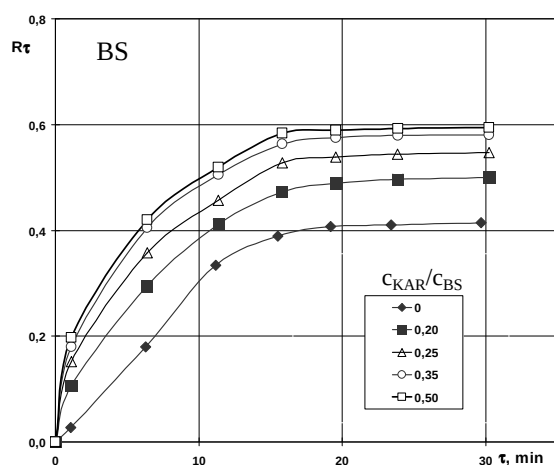
Rys. 4.25. Przepięcie separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem gumy ksantanowej GKS. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



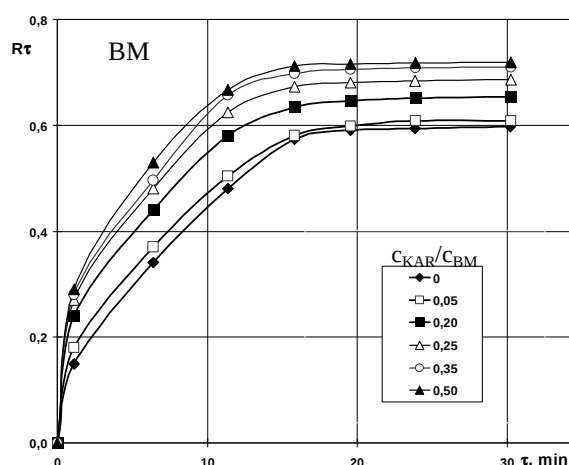
Rys. 4.26. Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem agaru AG.
 $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



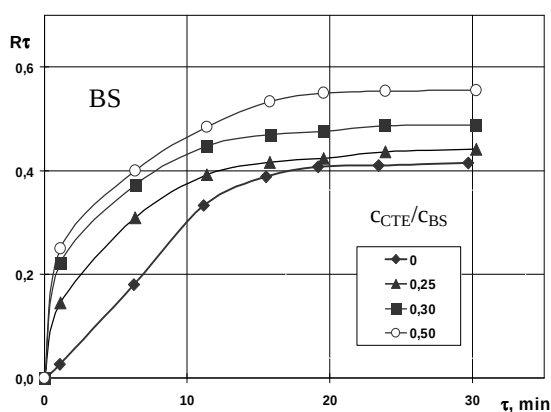
Rys. 4.27. Przebieg separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem agaru AG.
 $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



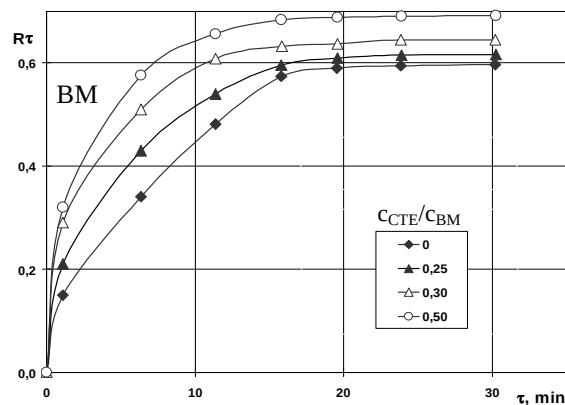
Rys. 4.28. Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem karagenu KAR.
 $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



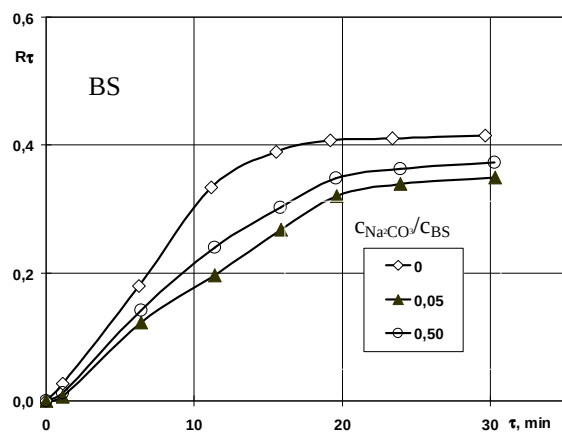
Rys. 4.29. Przebieg separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem karagenu KAR.
 $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



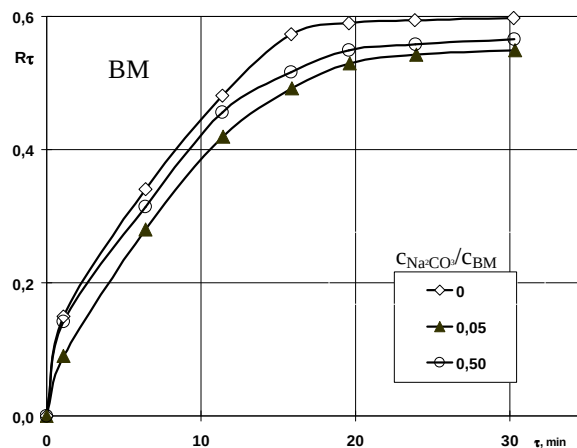
Rys. 4.30. Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem cytrynianu trietylu CTE. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



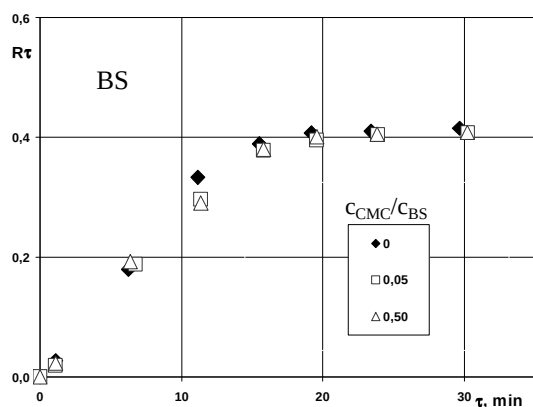
Rys. 4.31. Przebieg separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem cytrynianu trietylu CTE.
 $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



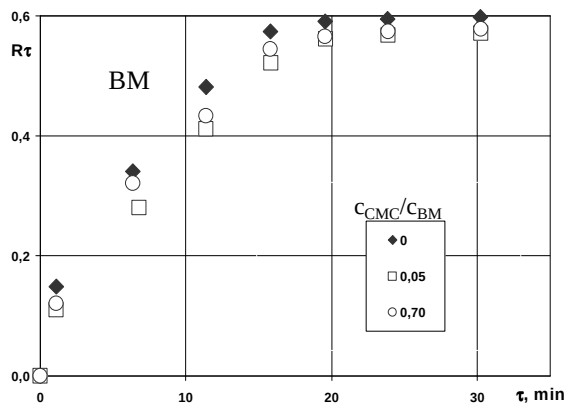
Rys. 4.32. Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem węglanu sodu WS. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



Rys. 4.33. Przebieg separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem węglanu sodu WS. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



Rys. 4.34. Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy CMC. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



Rys. 4.35. Przebieg separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy CMC. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.

Śledząc wyniki separacji pianowej z dodatkiem gumy karaya GKY (Rysunki 4.20. i 4.21.) zaobserwowano, że dla stosunku stężeń c_{GKY}/c_B wynoszącego 0,5 uzyskano o około 45 % wyższy końcowy stopień wyflotowania białka serwatkowego i o około 30 % wyższy końcowy stopień wyflotowania białka mlecznego niż dla flotacji roztworów samych białek. Trzeba w tym miejscu podkreślić, że stosunek stężeń $c_{\text{GKY}}/c_B = 0,5$ odpowiada jednej z najniższych wartości napięcia powierzchniowego uzyskanej w roztworach białka z addytywami.

Analiza przebiegu separacji pianowej białek z dodatkiem gumy arabskiej GAR (Rysunki 4.22. i 4.23.) wskazuje na niewielki, bo wynoszący około 10 % wzrost końcowego stopnia wyflotowania białek mlecznego i serwatkowego ze wzrostem stosunku stężeń masowych gumy arabskiej i białek w zakresie od 0 do 0,5. W przypadku badanych roztworów

obydwu rodzajów białek dalszy wzrost stosunku stężeń masowych addytywu i białka nie powoduje obniżenia wartości napięcia powierzchniowego i nie powoduje dalszej zmiany końcowego stopnia wyflotowania.

Analiza końcowego wyniku separacji pianowej gdy stosunek stężeń masowych gumy ksantanowej GKS i białek wynosi $c_{GKS}/c_B = 0,25$ (Rysunki 4.24. i 4.25.) pozwala zaobserwować wynoszący około 20 % wzrost stopnia wyflotowania białka serwatkowego i białka mlecznego w porównaniu z wyflotowaniem białek z czystych roztworów wodnych. Powyżej wymienionej wartości względnego stężenia gumy ksantanowej nie zanotowano zmian stopnia wyflotowania. We wskazanym zakresie stężeń występuje najsilniejszy wpływ obecności gumy ksantanowej na wartość napięcia powierzchniowego roztworów białek serwatkowych i mlecznych. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że zwiększenie stężenia polisacharydu ma sens tylko w zakresie stężeń, w którym uzyskuje się obniżenie napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia. Warto tu zaznaczyć, że powstające w roztworach gumy ksantanowej kompleksy z białkiem wykazują wyższą odporność na denaturację zachodzącą wskutek zmiany pH.

Dodatek agaru skutkuje niewielkim wpływem na wartość napięcia powierzchniowego roztworów białek. Na podstawie przebiegu separacji pianowej z dodatkiem agaru AG (Rysunki 4.26. i 4.27.) zaobserwowano niewielki, wynoszący około 15 % wzrost stopnia wyflotowania białek serwatkowego i mlecznego, wskazujący na korzystne oddziaływanie wymienionego addytywu.

Obecność karagenu KAR zmienia znacznie wyniki wyflotowania białek w porównaniu z wynikami flotacji białek z czystych roztworów wodnych. Wzrost stosunku stężeń karagenu i białka w przedziale $c_{KAR}/c_B = 0 \div 0,5$ (Rysunki 4.28. i 4.29.) powoduje wynoszący około 45 % wzrost końcowego stopnia wyflotowania białka serwatkowego i wynoszący około 30 % wzrost końcowego stopnia wyflotowania białka mlecznego. Karagen czyli sulfonowy polisacharyd, obniża napięcie powierzchniowe roztworów białek serwatkowych i mlecznych o odpowiednio 2,2 i 4,8 mN m⁻¹. Ponadto karagen wykazuje silniejsze niż agar właściwości hydrofilowe, a to jak wyjaśniono w rozdziale 2.3.1., sprzyja wzmocnieniu właściwości hydrofobowych cząsteczki białka. W obecności karagenu białko łatwiej agreguje, również z cząsteczką karagenu i w postaci kompleksu ulega adsorpcji na powierzchni międzyfazowej, obok wolnych cząsteczek białka. W konsekwencji można stwierdzić, że każde zwiększenie stosunku stężeń karagenu i białek wpływa korzystnie na wynik separacji pianowej, przy czym najsilniejszy wpływ obecności karagenu obserwuje się

ze wzrostem stosunku stężeń $c_{\text{KAR}}/c_{\text{B}}$ w zakresie od 0 do 0,35. Powyżej tej wartości wzrost stężenia karagenu powoduje pomijalnie mały wzrost końcowego stopnia wyflotowania

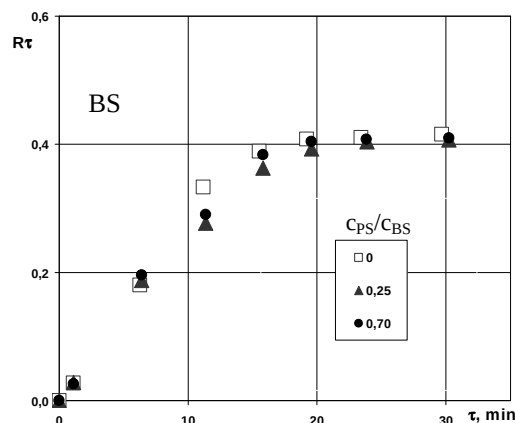
W obecności cytrynianu trietylu CTE w surówce (Rysunki 4.30. i 4.31.) zaobserwowano wynoszący około 40 % wzrost końcowego stopnia wyflotowania białka serwatkowego i około 25 % wzrost końcowego stopnia wyflotowania białka mlecznego ze wzrostem stosunku stężeń cytrynianu trietylu i białka od 0 do 0,5. Taki wynik jest zgodny z oczekiwaniami, ponieważ dodatek cytrynianu trietylu powoduje znaczące obniżenie napięcia powierzchniowego. Warto tu także podkreślić, że cytrynian trietylu zwiększa stabilność piany białkowej [159]. Badania wykonane w niniejszej pracy (Rozdział 4.4.) wykazują, że wielkość powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz z dodatkiem cytrynianu trietylu jest wyższa niż w obecności innych addytywów.

Wprowadzając do roztworów białek serwatkowych i mlecznych węglan sodu WS, sądzono, że wpłynie on korzystnie na wyflotowanie białka, z uwagi na silny wpływ obecności elektrolitów w roztworze na wielkość generowanych pęcherzy powietrza, a zatem na wielkość powierzchni międzyfazowej. Obecność elektrolitów w roztworze działa w kierunku zmniejszenia średnicy pęcherzy gazu. Zatem wzrasta również stopień zatrzymania gazu, ponieważ prędkość wznoszenia pęcherzy gazu jest tym niższa, im mniejsza jest średnica pęcherzy. Niestety wbrew oczekiwaniom, uzyskane wyniki (Rysunki 4.32. i 4.33.) świadczą o negatywnym wpływie obecności węglanu sodu na stopień wyflotowania białka. Przyczyną tego najprawdopodobniej jest fakt, że nawet niewielkie stężenie sodu sprzyja zmniejszeniu oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami białek. W konsekwencji cząsteczki białka nie ulegają agregacji, a właśnie obecność agregatów wpływa korzystnie na szybkość i wynik końcowy flotacji białek z roztworu.

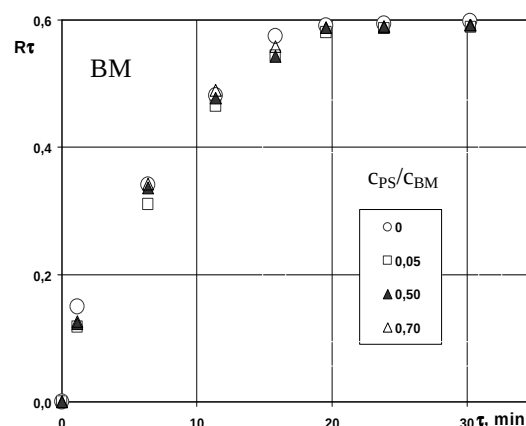
Ze względu na powszechność stosowania soli sodowej karboksymetylocelulozy CMC jako dodatku do żywności, zbadano także jej wpływ na flotację białek mimo, że obecność CMC powoduje pomijalnie małą zmianę napięcia powierzchniowego roztworu białek (rozdział 4.1.2.). Zgodnie z oczekiwaniami niezależnie od stosowanego stężenia CMC nie zaobserwowano zmian stopnia wyflotowania ani białek serwatkowych, ani mlecznych (Rysunki 4.34. i 4.35.).

4.6.4 Wpływ stężenia surfaktantów

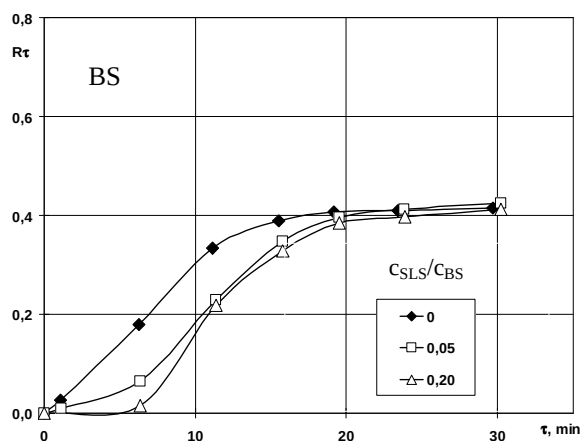
Na rysunkach od 4.36. do 4.39. przedstawiono przebieg separacji pianowej białek serwatkowych i mlecznych z dodatkiem surfaktantów, które mogą być substancjami pomocniczymi flotacji.



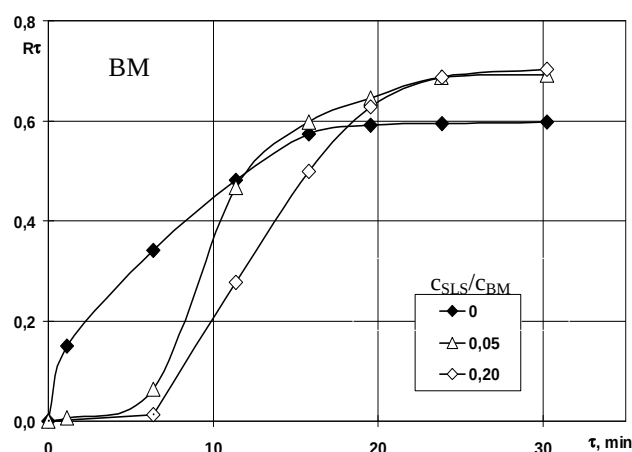
Rys. 4.36. Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem palmitynianu sodu PS. $C_0 = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



Rys. 4.37. Przebieg separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem palmitynianu sodu PS. $C_0 = 26 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.



Rys. 4.38. Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu SLS. $C_0 = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$.



Rys. 4.39. Przebieg separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu SLS. $C_0 = 26 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,6$.

Ze względu na to, że obecność palmitynianu sodu PS obniża napięcie powierzchniowe roztworu białek o około 10 % dla stosunku stężeń masowych PS i białek serwatkowych i mlecznych 0,5 oraz ze względu na to, że β - laktoglobulina jest zdolna do wiązania się z resztami kwasów tłuszczowych, zbadano wpływ PS na przebieg flotacji białek (Rysunki 4.36. i 4.37.). Wyniki badań wskazują jednak, że przebieg procesu i stopień wyflotowania białek pozostają praktycznie niezależne od stężenia PS.

We wcześniejszych badaniach stwierdzono, że obecność laurylosulfonianu sodu SLS silnie obniża wartość napięcia powierzchniowego roztworów (Rysunki 4.5. i 4.6.), co skutkuje podwyższeniem wielkości powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz (Rozdział 4.4.). Dlatego też oczekiwano korzystnego wpływu SLS na wyflotowanie białka. Przebieg separacji pianowej z dodatkiem SLS (Rysunki 4.38. i 4.39.) wskazuje, że nawet dla

niewielkiego stosunku stężeń laurylosulfonianu sodu i białek tj. wynoszącego 0,5 flotacja SLS poprzedza flotację białek. Jak sugerują autorzy [18, 187] wskutek wprowadzenia SLS do roztworu powstaje kompleks pomiędzy białkiem i surfaktantem. Jednocześnie mniejsze i bardziej ruchliwe cząsteczki niezwiązanego laurylosulfonianu sodu ulegają kompetytywnej adsorpcji na powierzchni pęcherzy powietrza i są wynoszone do piany. Z tego powodu obserwuje się opóźnienie flotacji białek względem flotacji surfaktantów. Ten czas opóźnienia nazywany jest czasem indukcji [92].

4.7. Współczynnik wzbogacenia

W zamieszczonych w załączniku tablicach od A.2.1. do A.2.3. przedstawiono wartości współczynnika wzbogacenia otrzymane dla różnych parametrów procesowych i składów roztworów poddawanych separacji pianowej.

Wzrostowi prędkości przepływu powietrza towarzyszy spadek współczynnika wzbogacenia (Tabl. A.2.1.). Efekt ten jest spowodowany skróceniem czasu przebywania słupa piany nad roztworem tj. skróceniem czasu ociekania piany i zwiększeniem ilości cieczy lamelarniej w kodensacie piany.

Znaczny wpływ na wartość współczynnika wzbogacenia ma również pH (Tabl. A.2.2). Zarówno w przypadku roztworów białek serwatkowych i mlecznych zaobserwowano najwyższe wartości współczynnika wzbogacenia w otoczeniu pH punktów izoelektrycznych, tj. pH = 5,8 dla roztworów białek serwatkowych i pH = 5,6 dla roztworów białek mlecznych, w których właściwości pianotwórcze białek są najsilniejsze, a rozpuszczalność najmniejsza.

Istotne znaczenie ma obserwacja wskazująca na to, że wprowadzenie do roztworów białek serwatkowych i mlecznych gumy ksantanowej, gumy arabskiej, gumy karaya, karagenu, soli sodowej karboksymetylocelulozy, palmitynianu sodu, laurylosulfonianu sodu i cytrynianu trietylu (Tabl. A.2.3.), powoduje wzrost współczynnika wzbogacenia białka w porównaniu z wartością współczynnika wzbogacenia uzyskanego w wyniku flotacji z roztworów białek bez addytywów. Zgodnie z oczekiwaniami wyniki wskazują, że dodatki agaru i węglanu sodu praktycznie nie mają wpływu na uzyskane wartości współczynnika wzbogacenia.

4.8. Szybkość flotacji

Stałe szybkości separacji pianowej wyznaczano w układzie współrzędnych $\ln|1-R/R_\infty| = f(\tau)$ (Rozdział 3.4.4.). Przykładowe krzywe $\ln|1-R/R_\infty| = -k\tau$ dla białka serwatkowego w zależności od prędkości przepływu powietrza przedstawiono na rysunku 4.44. W celu porównania szybkości flotacji białek serwatkowych i mlecznych wartości stałej szybkości separacji pianowej dotyczące pełnego zakresu badań wpływu u_G i pH zestawiono w tablicach 4.27. i 4.28.

4.8.1. Wływ prędkości przepływu gazu

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunkach 4.16. i 4.17. dokonano obliczeń w układzie $\ln|1-R/R_\infty| = f(\tau)$ dla różnych prędkości przepływu powietrza. Wyznaczono wartości stałej szybkości separacji pianowej w zależności od pozornej prędkości przepływu powietrza w roztworach białek serwatkowych, jak i mlecznych. Wyniki zestawiono w tablicy 4.27.

Tabl. 4.27. Wartości stałej szybkości flotacji białek serwatkowych $C_0^{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{BS} = 5,8$ i mlecznych $C_0^{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{BM} = 5,6$.

Roztwór BS		Roztwór BM	
$u_G, \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{BS}, min^{-1}	$u_G, \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{BM}, min^{-1}
0,0066	0,098	0,0055	0,091
0,0088	0,124	0,0072	0,121
0,0115	0,144	0,0115	0,161
0,0127	0,149	0,0127	0,169

Jak wskazują wyniki eksperymentalne stała szybkości separacji pianowej przyjmuje nieznacznie wyższe wartości w przypadku flotacji roztworów białek mlecznych, niż białek serwatkowych. W wyniku wspólnej analizy wyników dotyczących separacji pianowej obydwu rodzajów białek zaobserwowano, że ze wzrostem prędkości przepływu gazu w zakresie od 0,0055 do 0,0127 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ stała szybkości flotacji jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze $k \sim u_G^{0,67}$. Wykładnik potęgi stałej szybkości flotacji jest wyższy niż wykładnik potęgi prędkości gazu wskazujący na wzrost powierzchni pęcherze gazu – ciecz. Oznacza to, że nie tylko wielkość powierzchni międzyfazowej ma znaczenie dla adsorpcji cząsteczek ale też najprawdopodobniej burzliwość w układzie zwiększająca częstość zderzenia cząsteczek z pęcherzami.

4.8.2. Wpływ pH

Przedstawione w tablicy 4.28 dane doświadczalne dotyczą wartości stałej szybkości separacji pianowej w roztworach białek serwatkowych i mlecznych dla różnych pH.

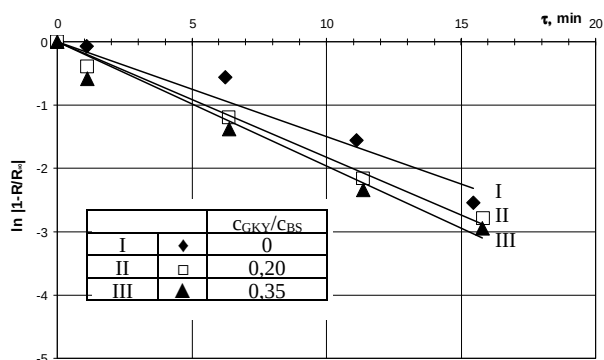
Tabl. 4.28. Wartości stałej szybkości flotacji białek serwatkowych $C_0^{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ i mlecznych $C_0^{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Roztwór BS		Roztwór BM	
pH	k_{BS}, min^{-1}	pH	k_{BM}, min^{-1}
5,0	0,086	5,0	0,136
5,5	0,128	5,6	0,169
5,8	0,149	6,0	0,153
6,0	0,138	6,5	0,142
6,5	0,129	7,0	0,140
8,0	0,088	8,0	0,139

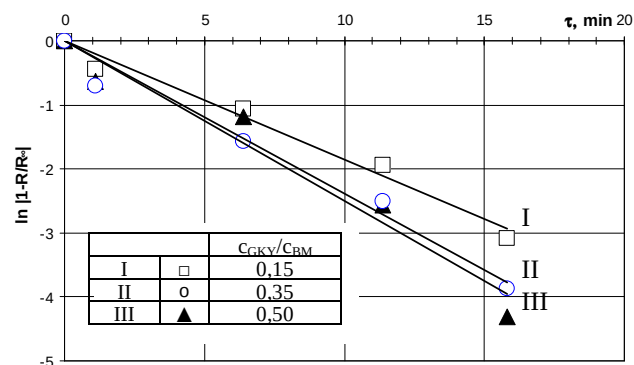
Przedstawione dane doświadczalne jednoznacznie wskazują, że maksymalne wartości stałej szybkości flotacji występują dla wartości pH odpowiadających otoczeniu pH punktów izoelektrycznych mieszaniny białek, tj. 5,8 dla białek serwatkowych i 5,6 dla białek mlecznych.

4.8.3. Wpływ stężenia dodatków do żywności

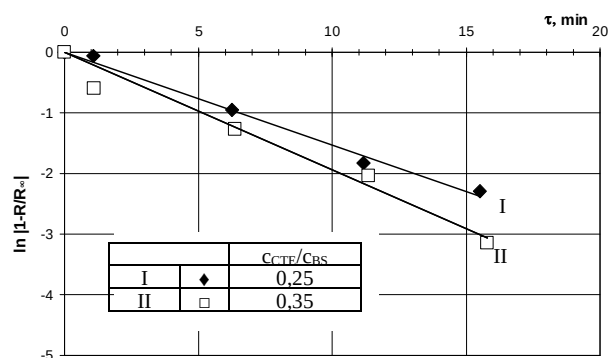
W tablicy 4.29. przedstawiono wyznaczone wartości stałej szybkości separacji pianowej białek serwatkowych i mlecznych z addytywami dopuszczonymi do stosowania w żywności, tj. gumą arabską, gumą ksantanową, gumą karaya, karagenem, agarem, cytrynianem trietylu, solą sodową karboksymetylocelulozy i węglanem sodu. Przykładowe krzywe w układzie współrzędnych $\ln |1-R/R_\infty| = f(\tau)$ przedstawiono dla roztworów białek serwatkowych i mlecznych z dodatkiem gumy karaya i cytrynianu trietylu (Rysunki od 4.40. do 4.43.).



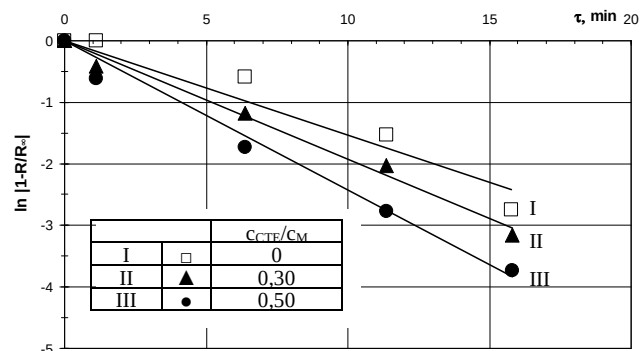
Rys. 4.40. Zależność $\ln |1-R/R_\infty| = f(\tau)$ dla separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem gumy karaya GKY. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,8.



Rys. 4.41. Zależność $\ln |1-R/R_\infty| = f(\tau)$ dla separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem gumy karaya GKY. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. pH = 5,6.



Rys. 4.42. Zależność $\ln |1-R/R_\infty| = f(\tau)$ dla separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem cytrynianu trietylu CTE.
 $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



Rys. 4.43. Zależność $\ln |1-R/R_\infty| = f(\tau)$ dla separacji pianowej białek mlecznych z dodatkiem cytrynianu trietylu CTE.
 $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

Tabl. 4.29. Wartości stałej szybkości flotacji w zależności od składu roztworów białek serwatkowych i mlecznych z addytywami. $C_0^{BS} = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{BS} = 5,8$.
 $C_0^{BM} = 26 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. $\text{pH}^{BM} = 5,6$. $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

addytyw	Roztwór BS		Roztwór BM	
	C_{GAR}/C_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	C_{GAR}/C_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
guma arabska GAR	0	0,149	0	0,169
	0,15	0,163	0,15	0,169
	0,25	0,164	0,25	0,171
	0,30	0,171	0,35	0,174
	0,50	0,174	0,50	0,174
guma ksantanowa GKS	C_{GKS}/C_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	C_{GKS}/C_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
	0,15	0,166	0,15	0,173
	0,25	0,168	0,25	0,183
	0,35	0,184	0,35	0,186
guma karaya GKY	C_{GKY}/C_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	C_{GKY}/C_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
	0,10	0,168	0,10	0,177
	0,15	0,170	0,15	0,185
	0,20	0,182	0,20	0,189
	0,35	0,196	0,35	0,238
agar AG	C_{AG}/C_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	C_{AG}/C_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
	0,25	0,170	0,25	0,186
	0,35	0,175	0,35	0,189
	0,50	0,185	0,50	0,197
karagen KAR	C_{KAR}/C_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	C_{KAR}/C_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
	0,20	0,176	0,15	0,175
	0,25	0,196	0,20	0,207
	0,35	0,215	0,35	0,234
	0,50	0,223	0,50	0,252

addytyw	Roztwór BS		Roztwór BM	
	c_{CTE}/c_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	c_{CTE}/c_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
cytrynian trietylu CTE	0,25	0,177	0,25	0,171
	0,30	0,193	0,30	0,192
	0,50	0,220	0,50	0,243
węglan sodu WS	c_{WS}/c_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	c_{WS}/c_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
	0,25	0,120	0,05	0,130
	0,50	0,104	0,25	0,134
	0,70	0,101	0,70	0,142
sól sodowa karboksymetylocelulozy CMC	c_{CMC}/c_{BS}	k_{BS}, min^{-1}	c_{CMC}/c_{BM}	k_{BM}, min^{-1}
	0,25	0,159	0,25	0,162
	0,50	0,157	0,5	0,168
	0,70	0,163	0,7	0,169

Największe podwyższenie wartości stałych szybkości separacji pianowej w obecności addytywów względem wartości uzyskanych dla roztworów wodnych białek zaobserwowano podczas procesów z dodatkiem gumy karaya (Rysunki 4.40. i 4.41.), karagenu (Tabl. 4.29.) oraz cytrynianu trietylu (Rysunki 4.42. i 4.43.). Wyniki te można wyjaśnić faktem, że wymienione dodatki cechują się silną hydrofilowością [24, 31, 125, 132, 143, 168, 209, 210], a ich obecność w fazie ciągłej przyspiesza orientowanie się grup hydrofilowych i hydrofobowych na powierzchni granicznej faza ciągła - faza zdyspergowana. Prawdopodobnie dzięki temu uzyskuje się polepszenie wyników separacji pianowej ze wzrostem stosunku stężeń addytywu i flotowanych białek.

Na podstawie wartości stałej szybkości procesów separacji pianowej obydwu rodzajów białek z dodatkiem gumy ksantanowej, gumy arabskiej i agaru zauważa się dla każdego z badanych stężeń wymienionych addytywów niewielki wzrost stałej szybkości separacji pianowej i współczynnika wzbogacenia w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla separacji pianowej prowadzonej z czystych roztworów wodnych białek.

Stała szybkości flotacji obydwu rodzajów białek maleje ze wzrostem stężenia węglanu sodu WS. Przyczyną tego zjawiska najprawdopodobniej jest utrata zdolności aglomeracji przez cząsteczki białka w obecności nawet niewielkich stężeń sodu. Dlatego też nie należy stosować węglanu sodu jako addytywu w procesie separacji pianowej białek.

Wartości stałych szybkości flotacji wyznaczone w układzie $\ln |1-R/R_\infty| = f(\tau)$ i przedstawione w tablicy 4.29. wskazują na pomijalnie mały wpływ GAR i CMC na szybkość separacji pianowej niezależnie od zastosowanego stosunku stężeń addytywu i białek. Wobec

tego stosowanie wymienionych addytywów z punktu widzenia efektywności wyflotowania nie jest uzasadnione.

4.8.4. Wpływ stężenia surfaktantów

Jak już wspomniano (Rozdział 2.3) jako dodatki do żywności dopuszczone są, w niektórych krajach poza Polską, palmitynian sodu PS oraz laurylosulfonian sodu SLS. Dlatego też na podstawie wyników doświadczalnych przedstawionych na rysunkach od 4.36 do 4.39 wyznaczono stałe szybkości flotacji białek serwatkowych BS i białek mlecznych BM w obecności wyżej wymienionych surfaktantów palmitynianu sodu PS i laurylosulfonianu sodu SLS. Wyznaczono także czasy indukcji tj. czasy opóźnienia początku flotacji białek licząc od rozpoczęcia flotacji samych surfaktantów.

Tabl. 4.30. Czas indukcji flotacji białka serwatkowego w obecności laurylosulfonianu sodu

c_{SLS}/c_{BS} [kg kg ⁻¹]	τ_{in} [min]
0	0
0,05	6,58
0,08	6,80
0,25	6,90

Tabl. 4.31. Czas indukcji flotacji białka mlecznego w obecności laurylosulfonianu sodu

c_{SLS}/c_{BM} [kg kg ⁻¹]	τ_{in} [min]
0	0
0,05	5,8
0,10	6,2
0,25	7,3

Tabl. 4.32. Stałe szybkości flotacji białka serwatkowego w obecności palmitynianu sodu

c_{PS}/c_{BS} [kg kg ⁻¹]	k [min ⁻¹]
0	0,169
0,05	0,164
0,25	0,158
0,50	0,162
0,70	0,167

Tabl. 4.33. Stałe szybkości flotacji białka mlecznego w obecności laurylosulfonianu sodu

c_{SLS}/c_{BM} [kg kg ⁻¹]	k [min ⁻¹]
0	0,169
0,08	0,172
0,10	0,168
0,25	0,164

W tablicach 4.30 i 4.31 zamieszczono przykładowe wartości eksperymentalne czasów opóźnienia flotacji białek serwatkowych i białek mlecznych względem flotacji surfaktantów. Zgodnie z oczekiwaniem moment rozpoczęcia flotacji białka rozpoczyna się tym później im wyższe jest stężenie substancji powierzchniowo czynnej.

W tablicach 4.32 i 4.33 przedstawiono eksperymentalne wartości stałych szybkości flotacji dla procesów flotacji białek serwatkowych z dodatkiem palmitynianu sodu oraz flotacji białek mlecznych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu. Wartości stałych wyznaczono z nachylenia prostych w układzie $\ln |1-R_{\tau}/R_{\infty}| = f(\tau)$ (Zależność 3.11). Wyniki zawarte w wymienionych tablicach wskazują, że stałe szybkości flotacji białek serwatkowego i mlecznego w granicach niedużego błędu tj. 6 % pozostają niezależne od stężenia PS i SLS. Jest to zgodne z oczekiwaniem, ponieważ po wyflotowaniu substancji powierzchniowo czynnych, flotacja białka zachodzi z roztworu wodnego samego białka.

Ze względu na to, że dodatki palmitynianu sodu i laurylosulfonianu sodu nie tylko nie powodują wzrostu szybkości flotacji, ale opóźniają rozpoczęcie flotacji samych białek, zatem z punktu widzenia efektywności procesu stosowanie wymienionych substancji powierzchniowo czynnych jest nieuzasadnione.

5. PODSUMOWANIE. WNIOSKI.

Stwierdzono, że najniższe wartości napięcia powierzchniowego roztworów białek występują w punktach izoelektrycznych tj. dla białek mlecznych $pH = 5,6$, a dla białek serwatkowych $pH = 5,8$. Z punktu widzenia realizacji separacji pianowej ww wartość pH jest szczególnie korzystna w przypadku białek serwatkowych, ponieważ jest bliska wartości pH naturalnych strumieni poprodukcyjnych.

Stwierdzono, że stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,71, a średnica Sautera pęcherzy powietrza w potęgze 0,19. Stąd wielkość powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,52. Wielkość powierzchni międzyfazowej jest odwrotnie proporcjonalna do napięcia powierzchniowego. Zarówno w przypadku roztworów białek mlecznych, jak i serwatkowych wielkość powierzchni międzyfazowej gaz - ciecz przyjmuje najwyższe wartości dla pH odpowiadających punktom izoelektrycznym.

Współczynnik wzbogacenia osiąga tym wyższe wartości im niższe jest stężenie białka w surówce. Współczynnik ten rośnie ze wzrostem czasu ociekania piany tworzącej warstwę nad lustrem cieczy.

Spośród przebadanych dziesięciu substancji, dopuszczonych ustawą do stosowania w żywności, najsilniejszy efekt obniżenia napięcia powierzchniowego wodnych roztworów białek serwatkowych i mlecznych wywołują substancje następujące: cytrynian trietylu, guma karaya oraz karagen.

Najwyższe wartości stopnia wyflotowania białek serwatkowych i mlecznych uzyskano w wyniku stosowania jako addytywów karagenu, gumy karaya i cytrynianu trietylu. Końcowy stopień wyflotowania jest tym wyższy im wyższe jest stężenie addytywu. Dla wynoszącego 0,5 stosunku mas addytywu i białka w roztworze, końcowe wartości stopnia wyflotowania są od 40 do 60 % wyższe niż w przypadku separacji pianowej prowadzonej z czystego roztworu wodnego białka przy zachowaniu tych samych pozostałych warunków procesowych.

Największy wzrost stałej szybkości separacji pianowej w porównaniu z wynikami separacji prowadzonej z czystych roztworów białek, zaobserwowano w wyniku dodania karagenu, gumy karaya lub cytrynianu trietylu. Stała szybkości flotacji białek rośnie ze wzrostem stężenia gumy karaya, karagenu i cytrynianu trietylu. Wprowadzenie gumy ksantanowej, gumy arabskiej lub agaru powoduje nieznaczny wzrost stałej szybkości separacji pianowej białek. Natomiast obecność węglanu sodu i soli sodowej

karboksymetylocelulozy nie wywiera wpływu ani na wartość końcowego stopnia wyflotowania białek, ani na stałą szybkości separacji pianowej białek.

Stała szybkości flotacji białek serwatkowych i mlecznych jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,67, co dowodzi, że zależy ona nie tylko od dostępnej powierzchni adsorpcyjnej pęcherze powietrza – ciecz, ale również od warunków hydrodynamicznych w warstwie barbotażowej.

W obecności palmitynianu sodu i laurylosulfonianu sodu flotacja białek rozpoczyna się po wyflotowaniu surfaktantu. Czas opóźnienia jest tym dłuższy im wyższe jest stężenie surfaktantu. Po upływie czasu opóźnienia szybkość flotacji białek jest bliska szybkości procesu prowadzonego z roztworów wodnych samych białek.

Separacja pianowa nie tylko pozwala na usunięcie białek ze strumieni celem ich oczyszczenia, ale także na otrzymanie zatężonych roztworów białek cennych z punktu widzenia wartości odżywczych. Końcowy stopień wyflotowania, który w istocie jest stopniem odzysku białek, może być znacząco podwyższony w wyniku zastosowania niektórych spośród wyżej omówionych substancji, dopuszczonych ustawą do stosowania w żywności.

6. STRESZCZENIE.

Biorąc pod uwagę właściwości białek, zaproponowano proces separacji pianowej do wydzielania białek ze strumieni poprodukcyjnych przemysłu mleczarskiego. Ponadto zaproponowano zastosowanie w separacji pianowej białek serwatkowych i mlecznych addytywów dopuszczonych ustawą do stosowania w żywności. Jako cel pracy przyjęto uzyskanie wyników uzasadniających wybór takich addytywów, które intensyfikują przebieg i polepszają wynik procesu separacji pianowej białek.

W części literaturowej przedstawiono zagadnienia związane z procesem separacji pianowej. Omówiono podstawy fizykochemiczne procesu i przedstawiono jego matematyczny opis. Wskazano zastosowanie separacji pianowej.

Technika separacji pianowej opiera się na selektywnej adsorpcji cząsteczek flotowanej substancji na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz. Składnik flotowany jest wynoszony z pęcherzami gazu do piany tworzącej się nad warstwą barbotażową. W wyniku kondensacji piany otrzymuje się wzbogacony roztwór składnika flotowanego.

Wielkość generowanej powierzchni międzyfazowej gaz - ciecz jest ograniczeniem dla ilości białka, które może zaadsorbować się na powierzchni pęcherzy gazu. Dlatego też informacje o średnicy generowanych pęcherzy gazu i stopniu zatrzymania gazu są kluczowe dla interpretacji wyników badań dotyczących stopnia wyflotowania i szybkości separacji pianowej. W niniejszej pracy badania przeprowadzono w kolumnach pracujących w sposób półperiodyczny oraz ciągły w układzie współprądowym. Wykonano pomiary średnic pęcherzy i stopnia zatrzymania gazu. Wyznaczono wielkość powierzchni międzyfazowej. Wyznaczono współczynnik wzbogacenia i stopień wyflotowania oraz stałą szybkości flotacji.

W wyniku przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski. Najniższe wartości napięcia powierzchniowego roztworów białek występują w punktach izoelektrycznych tj. dla białek mlecznych $pH = 5,6$ i dla białek serwatkowych $pH = 5,8$. Stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,71, a średnica Sautera pęcherzy powietrza w potęgze 0,19. Stąd wielkość powierzchni międzyfazowej jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,52. Wielkość powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu - ciecz jest odwrotnie proporcjonalna do napięcia powierzchniowego. Współczynnik wzbogacenia osiąga tym wyższe wartości im niższe jest stężenie białka w surówce, maleje ze wzrostem prędkości przepływu gazu oraz osiąga wartość najwyższą dla pH punktu izoelektrycznego. Spośród przebadanych substancji, dopuszczonych ustawą do stosowania w żywności, najsilniejszy efekt obniżenia napięcia

powierzchniowego wodnych roztworów białek serwatkowych i mlecznych wywołują cytrynian trietylu, guma karaya i karagen. W wyniku zastosowania ww addytywów uzyskano najwyższe wartości stopnia wyflotowania białek oraz znacząco wyższe wartości stałej szybkości separacji pianowej w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla flotacji prowadzonych z czystych roztworów wodnych białek. Stała szybkości flotacji białek serwatkowych i mlecznych jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,67. Stała szybkości flotacji białek rośnie ze wzrostem stężeń gumy karaya, karagenu i cytrynianu trietylu. Wprowadzenie gumy ksantanowej, gumy arabskiej lub agaru powoduje nieznaczny wzrost stałej szybkości separacji pianowej białek. Natomiast obecność węglanu sodu i soli sodowej karboksymetylocelulozy nie wywiera wpływu ani na wartość końcowego stopnia wyflotowania białek, ani na stałą szybkości separacji pianowej białek. W obecności palmitynianu sodu i laurylosulfonianu sodu flotacja białek rozpoczyna się po wyflotowaniu surfaktantów. Czas ten jest tym dłuższy im wyższe jest stężenie surfaktantu, ale opóźniona flotacja białek zachodzi z podobną szybkością, jak szybkość flotacji białek z czystych roztworów. Końcowy stopień wyflotowania białek nie zależy także od stężenia palmitynianu sodu i laurylosulfonianu sodu.

Podsumowując wyniki badań można sformułować wniosek, że separacja pianowa nie tylko pozwala na usunięcie białek celem oczyszczenia strumieni, ale także na otrzymanie zażęzonych roztworów wartościowych białek przydatnych dla szeregu zastosowań nie tylko spożywczych. Istnieje także, udokumentowana wynikami przedstawionych badań, możliwość silnego oddziaływania na efektywność procesu poprzez zastosowanie addytywów, które jednak nie ograniczają obszarów zastosowania produktu separacji pianowej białek.

7. SUMMARY

Taking into account properties of proteins, the foam separation process is proposed to separate milk and whey proteins from the dairy technological streams. Moreover, additives accepted for the food products are proposed to be used in the foam separation process. The main aim of the work is to justify the use of additives in order to improve the course and the final result of the foam separation process of proteins.

Problems related to the foam separation are discussed. The physical and chemical grounds of the process as well as its mathematical description are presented. Practical applications of the foam separation are discussed.

The foam separation technique is based on the selective adsorption of species at the gas bubble – liquid interfacial area. Floated component is transported up with the bubble into the foam formed above the gas - liquid bubble layer. The high concentration of the floated component is in the foam condensate.

The size of the gas - liquid interface limits the protein amount adsorbing at the interfacial area of gas bubbles. Therefore, information about the gas bubble diameters and the gas holdup are important for the discussion of results of the flotation removal ratio and the flotation rate constant. Investigations are carried out in the semi - batch as well as co-current continuous bubble columns. The Sauter bubble diameter, the gas holdup and the size of the interfacial area are determined. The enrichment coefficient and the removal ratio of proteins are determined.

Results of the investigations are concluded as follows. The surface tension lowest values are observed in the isoelectric points, at $\text{pH} = 5.6$ in the case of milk proteins, and $\text{pH} = 5.8$ in the case of whey proteins. Gas holdup is proportional to the 0.71 air flow rate power and the Sauter bubble diameter to the 0.19 air flow rate power. Thus, the interfacial surface area is proportional to the 0.52 air flow rate power. The size of the gas – liquid interface is found to be inversely proportional to the surface tension. The enrichment coefficient values is the higher the lower the protein concentration in the feed is. Then an influence of ten chosen substances accepted by the food state law on the course and the final result of the protein foam separation is investigated. The strongest decrease of the surface tension of the protein aqueous solutions is observed adding triethyl citrate, karaya gum or carrageenan. The final protein removal ratio can be distinctly influenced if above named substances are added into the initial aqueous solution of proteins. The flotation rate constant of the milk and whey proteins is proportional to the 0.67 air flow rate power. The flotation

rate constant increases with an increase of the karaya gum, carrageenan or triethyl citrate concentrations. The sodium palmitate or sodium laurylsulphate are floated from its solution with protein immediately after the aeration beginning. The protein flotation starts if the surfactants are removed by flotation. The delay time i. e. start of the protein flotation time increases if the surfactant concentration increases. The delayed protein flotation occurs with the similar rate as the protein flotation rate from the pure aqueous solutions. The final removal ratio does not depend on the concentrations of sodium palmitate and sodium laurylsulphate.

Results of the investigations prove that the foam separation method can be successfully used for protein separation from the dairy technological streams. Effectiveness of the separation can be improved by using karaya gum, carrageenan or triethyl citrate as additives, which are allowed to be used for the food products.

8. LITERATURA.

- [1] Acuña C.A., Finch J.A., Tracking velocity of multiple bubbles in a swarm, *Int. J. of Min. Proc.* **94**, 147 – 158, 2010
- [2] Adamson A.W., Gast A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley & Sons, Kanada, 1997
- [3] Aiba S., Humphrey A.E., Millis N.F., *Inżynieria biochemiczna*, WNT, Warszawa, 1965
- [4] Akita K., Yoshida F., Bubble size, interfacial area and liquid – phase mass transfer coefficient in bubble columns, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 77, 1974, 84 - 91
- [5] Albijanić B. V., Durić M. S., Petrović D. L., Tekić M.N., Prediction of gas hold - up for alcohol solutions in a draft - tube bubble column, *APTEFF*, 37, 71 - 81, 2006
- [6] Albrecht J.J., Patterson G.K., *Mixing of Liquids by Mechanical Agitation*, Chemical Engineering: Concepts and Reviews, **1**, 1985
- [7] Amiri M. C., Valsaraj K.T., Effect of gas transfer on separation of whey protein with aphron flotation, *Sep. Pur. Technol.* **35**, 161 - 167, 2004
- [8] Anandharamakrishnan C., Rielly C.D., Stapley A.G.F., Loss of solubility of α - lactalbumin and β - lactoglobulin during the spray drying of whey proteins, *LWT* **41**, 270 - 277, 2008
- [9] Arzhavitina A., Steckel H., Foams for pharmaceutical and cosmetic application, *Int. J. Pharm.* **394**, 1 – 17, 2010
- [10] Babicz - Zielińska E., Przybyłowski P., Wartość biologiczna składników żywności, W: *Chemia Żywności*. Sikorski Z.E. (red.), WNT, Warszawa, 375 - 377, 2002
- [11] Backle M., Ekici P., Leupold G., Coelhan M., Parlar H., Enrichment of the glucoalkaloids α - solanine and α - chaconine from potato juice by adsorptive bubble separation using a pH gradient, *J. Sep. Sci.*, **27**, 1042 - 1044, 2004
- [12] Backle M., Ekici P., Leupold G., Parlar H., Quantitative elimination of Flavokavines A and B from Kava Kava (*Piper Methysticum* G. Forst) by isoelectric focused adsorptive bubble separation *Naturwissenschaften*, **90**, 366 - 369, 2003
- [13] Barik T.K., Roy A., Statistical distribution of bubble size in wet foam, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 2039 - 2043, 2009
- [14] Bednarski W., Reps A., *Biotechnologia Żywności*, WNT, Warszawa, 401 - 411, 2001
- [15] Bhattacharjee S., Kumar R., Gandhi K. S., Prediction of separation factor in foam separation of proteins, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4625 - 4636, 1997
- [16] Bhattacharjee S., Kumar R., Gandhi K.S., Modelling of protein mixture separation in a batch foam column, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 5499 - 5510, 2001
- [17] Bohdziewicz K., *Przegląd Mleczarski*, **2**, 49 - 53, 2010
- [18] Boonyasuwat S., Chavadej S., Malakul P., Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator, *Chem. Eng. J.*, **93**, 241 - 252, 2003
- [19] Bouaifi M., Hebrard G., Bastoul D., Roustan M., A comparative study of gas hold - up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns, *Chem. Eng. Proc.*, **40**, 97 – 111, 2001
- [20] Brown A. K., Kaul A., Varley J., Continuous Foaming for Protein Recovery: Part I. Recovery of β - Casein, *Biotechnol Bioeng.*, **62**, 278 - 290, 1999
- [21] Brown A. K., Kaul A., Varley J., Continuous Foaming for Protein Recovery: Part II. Selective Recovery of Proteins from Binary Mixtures, *Biotechnol. Bioeng.*, **62**, 291 - 300, 1999
- [22] Busciglio A., Grisafi F., Scargiali F., Brucato A., On the measurement of bubble size distribution in gas – liquid contactors via light sheet and image analysis, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 2558 – 2568, 2010

- [23] Camacho Rubio F., Sánchez Mirón A., Cerón García M.C., García Camacho F., Molina Grima E., Chisti Y., Mixing in bubble columns: a new approach for characterizing dispersion coefficients, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4369 – 4376, 2004
- [24] Carp D.J., Baeza R.I., Bartholomai G.B., Pilosof A.M.R., Impact of proteins - κ - carrageenan interactions on foam properties, *LWT*, **37**, 573 - 580, 2004
- [25] Chan N.Y., Hossain M., Brooks M.S., A preliminary study of protein recovery from mussel blanching water by a foaming process, *Chem. Eng. Proc.*, **46**, 501 - 504, 2007
- [26] Chang Z., Liu H., Chen J., Foam separation of tributyl phosphate from aqueous solutions Part II: simulation, *Sep. Pur. Technol.*, **19**, 137 - 143, 2000
- [27] Chisti M.Y., *Airlift Bioreactors*, Elsevier Science Publisher, Nowy York, 1989
- [28] Chisti M.Y., Moo-Young M., *Airlift Reactors: Characteristics, applications and design considerations*, *Chem. Eng. Comm.*, **60**, 195 - 242, 1987
- [29] Choi K.H., Chisti Y., Moo - Young M., Comparative evaluation of hydrodynamic and gas - liquid mass transfer characteristics in bubble column and airlift slurry reactors, *Chem. Eng. J.*, **62**, 223 - 229, 1996
- [30] Cieplak M, Sienkiewicz A., Białka, *Encyklopedia Fizyki Współczesnej*, PWN, Warszawa, 2004
- [31] Cox S.J., The mixing of bubbles in two - dimensional bidisperse foams under extensional shear, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **137**, 39 - 45, 2006
- [32] Dairy Substitutes, Defoamers, Detergency and Detergents, Dispersions, Fat Replacers, Flotation, Fluid Mechanics, Foams, Milk and Milk Products, Particle Size Measurements, Wastewater Treatment, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Dostęp Online 15.05.2012.
- [33] Dec B., Chojnowski W., Zastosowanie procesu nanofiltracji w przetwórstwie serwatki, *Przegląd mleczarski*, **4**, 134 - 136, 2003
- [34] Dec B., Chojnowski W., Zastosowanie maślanki i serwatki w produkcji preparatów mlekozastępczych dla młodych cieląt, *Przegląd mleczarski*, **6**, 216 - 218, 2003
- [35] Deshpande N.S., Barigou M., Mechanical suppression of the dynamic foam head in bubble column reactors, *Chem. Eng. Proc.*, **39**, 207 – 217, 2000
- [36] Dickinson E., Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions, *Soft Matter*, **4**, 932 - 942, 2008
- [37] Dickinson E., Caseins in emulsions: interfacial properties and interactions, *Int. Dairy J.*, **9**, 305 - 312, 1999
- [38] Du L., Prokop A., Tanner R.D., Variation of bubble size distribution in a protein foam fractionation column measured using a capillary probe with photoelectric sensors, *J. Col. Interf. Sci.*, **259**, 180 – 185, 2003
- [39] Dulce M. Abascal, Garcia - Fadrique J., Surface tension and foam stability of commercial calcium and sodium caseinates, *Food Hydrocol.*, **23**, 1848 - 1852, 2009
- [40] Duncan J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th Edition, Elsevier Science, London, 1992
- [41] Dutkiewicz E.T., *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa, 1998
- [42] Dziubiński M., *Technika Radiacyjna pomiaru parametrów przepływu dwufazowego ciecz - gaz*, *Mat. Konf., I Ogólnopolska Konf. Przepływy Wielofazowe*. Gdańsk, 15 - 17 Październik 1986,
- [43] Dziubiński M., Prywer J., *Mechanika płynów dwufazowych*, Warszawa, WNT, 2009
- [44] Epstein M., Fauske H.K., Applications of the turbulent entrainment assumption to immiscible gas - liquid and liquid - liquid systems, *Trans IChemE, Part A*, **79**, 1 - 18, 2001
- [45] Ettelaile R., Dickinson E., Du Z., Murray B.S., Disproportionation of clustered protein - stabilized bubbles at planar air - water interfaces, *J. Col. Interf. Sci.*, **263**, 47 - 58, 2003

- [46] Faldt P., Bergenstahl B., Spray-dried whey protein/ lactose/ soybean oil emulsions. 1. Surface composition and particle structure, *Food Hydrocol.*, **10**, 421 - 429, 1996
- [47] Foegeding E. A., Luck P.J., Davis J. P., Factors determining the physical properties of protein foams, *Food Hydrocol.*, **20**, 284 - 292, 2006
- [48] Gniot-Szulżycka J., Leźnicki A., Wojczuk B., Mat. do ćwiczeń z biochemii. Białka - metody ilościowego oznaczania, rozdziału i oczyszczania, UMK, Toruń, 5 - 23, 2005
- [49] Godbole S. P., Honath M. F., Shah Y. T., Holdup structure in highly viscous Newtonian and non - Newtonian liquids in bubble columns, *Chem Eng Comm*, **16**, 119 - 134, 1982
- [50] Gomez J.M.A., Henestroza V.P.R., Sanchez C.C., Role of static and dynamic characteristics of diglycerol esters and β - lactoglobulin mixed films on foaming, 2: Adsorption and foaming, *Food Hydrocol.*, **22**, 1298 - 1309, 2008
- [51] Gomez-Diaz D., Navaza J.M., Sanjurjo B., Interfacial area evaluation in a bubble column in the presence of a surface - active substance. Comparison of methods, *Chem. Eng. J.*, **144**, 379 - 385, 2008
- [52] Grabiński K., Przedpełski M., Białka serwatkowe – zdrowie i funkcjonalność, *Przem. Spoż.*, **5**, 32 - 35, 2004
- [53] Hammer H., Schrag H., Hektor K., Schonau K., Kusters W., Soemarno A., Sahabi U., Napp W., New Subfunctions on Hydrodynamics, Heat and Mass Transfer for Gas/ Liquid and Gas/ Liquid/ Solid Chemical and Biochemical Reactors, *Front Chem REac Eng*, **464**, 1984
- [54] Hinrichs J., Incorporation of whey proteins in cheese, *Int.l Dairy J.*, **11**, 495 - 503, 2001
- [55] Holmberg K., et al. (eds.) Handbook of applied surface and colloid chemistry Vol.1, Wiley & Sons, London, 2002
- [56] Holmberg K., et al. (eds.) Handbook of applied surface and colloid chemistry Vol.2, Wiley & Sons, London, 2002
- [57] Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B., Surfactants and polymers in aqueous solutions, Wiley & Sons, London, 2003
- [58] Hołowacz I., Kawalec - Pietrenko B., Kucharska K., Powierzchnia międzyfazowa gaz - ciecz w roztworach białka serwatkowego napowietrzanych we współprądowej kolumnie barbotażowej, *Inż. Ap. Chem.*, **48(6)**, 83 - 84, 2009
- [59] Hoser P., Fizjologia organizmów z elementami anatomii człowieka, Warszawa, WSiP, 26 - 32, 2000
- [60] Hughmark G. A., Holdup and mass transfer in bubble columns, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **6**, 218, 218 - 220, 1967
- [61] Hikita H., Asai S., Tanigawa K., Segawa K., Kitao M., Gas Holdup in bubble columns, *Chem. Eng. J.*, **20**, 59, 59 - 67, 1980
- [62] Hikita H., Kikukawa H., Liquid Phase mixing in bubble columns. effect of liquid properties, *Chem. Eng. J.*, **8**, 191, 1974
- [63] Iida Y., Ashokkumar M., Tuziutu T., Kozuka T., Yasui K., Towata A., Lee J., Bubble population phenomena in sonochemical reactor: II Estimation of bubble size distribution and its number density by simple coalescence model calculation, *Ultrason. Sonochem.*, **17**, 480 - 486, 2010
- [64] Indrawati L., Wang Z., Narsimhan G., Gonzalez J., Effect of processing parameters on foam formation using a continuous system with a mechanical whipper, *J. Food Eng.*, **88**, 65 - 74, 2008
- [65] Ityokumbul M.T., Salama A.I.A., Al Taweel A.M., Estimation of bubble size in flotation columns, *Min. Eng.*, **8**, 77 - 89, 1995
- [66] Iwahori K., Tokutomi T., Miyata N., Fujitak M., Formation of stable foam by the cells and Culture Supernatant of *Gordonia (Nocardia) amarae*, *J. Biosci. Bioeng.*, **92**, 77 - 79, 2001

- [67] Jędrzejewska- Cicińska M. , Kozak K., Przetwarzanie permeatów powstających podczas filtracji membranowej serwatki do paliw gazowych, *Przegląd mleczarski*, **1**, 16 - 18, 2007
- [68] Jiang C., Wu Z., Li R., Liu Q., Technology of protein separation from whey wastewater by two-stage foam separation, *Biochem. Eng. J.*, **55**, 43 - 48, 2011
- [69] Joshi J. B., Sharma M. M., A circulation cell model for bubble columns, *Trans Inst Chem Eng*, **57**, 244 - 251, 1979
- [70] Kantarci N., Boraki F., Ulgen K., Bubble column reactors, *Proc. Biochem.*, **40**, 2263 - 2283, 2005
- [71] Kamieński J., Średnice pęcherzy gazu rozpraszanego w cieczy w aparacie z dwoma mieszadłami turbinowymi, *Inż. Chem. Proc.*, **23** (4), 461 - 479, 2002
- [72] Kawalec – Pietrenko B., Rozkład wielkości pęcherzyków i stopień zatrzymania gazu w kolumnie flotacyjnej, *Inż. Chem. Proc.*, **3**, 547 - 554, 1982
- [73] Kawalec – Pietrenko B., Wpływ prędkości przepływu cieczy na stopień zatrzymania gazu w kolumnie barbotażowej, *Inż. Chem. Proc.*, **7**, 173 - 178, 1986
- [74] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Badanie możliwości procesowych obniżenia skażenia wód śródlądowych serwatką, *Inż. Ap. Chem.*, **48** (5), 51 - 52, 2009
- [75] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Bubble size distributions in a gas - whey protein solution, 36th Int. Conf. of SSCHE, Tatrzańskie Matliare, Słowacja, 25 - 29. 05. 2009
- [76] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Dodatki do żywności wspomagające separację pianową białek serwatkowych, *Inż. Ap. Chem.*, **50** (1), 21 - 22, 2011
- [77] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Dodatki do żywności wspomagające separację pianową białek serwatkowych, XIV Konf. Nauk. - Techn.: Budowa i Eksploatacja Maszyn Przemysłu Spożywczego: BEMS 2010, Łódź, 25 - 27.08.2010
- [78] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Effectiveness of the Foam separation of Whey Protein Using Additives, *Proc. of 38th Australasian Chem. Eng. Conf. CHEMECA 2009*, Adelaide, Australia, 26 - 29. 09. 2009
- [79] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Foam separation of Milk Proteins, *Proc. 37th Int. Conf. of SSCHE*, Tatrzańskie Matliare, Słowacja, 24 - 28. 05. 2010
- [80] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Foam separation of whey/milk protein using additives, 7th European Congress of Chemical Engineering 7: 19th Int. Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010, Praga, Czechy 28.08 - 1.09.2010
- [81] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Foam separation of whey proteins in the continuous countercurrent bubble column, *Proc.. 8th World Congress of Chemical Engineering*, Montreal, Quebec, Kanada, 23 - 27.08.2009,
- [82] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Foam separation of Whey Proteins using substances accepted as the food additives, *Proc.. 38th Int. Conf. of SSCHE*, Tatrzańskie Matliare, Słowacja, 23 - 27. 05. 2011
- [83] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., How to improve the effectiveness of the foam separation of whey proteins?, *Proc. 6th Int. Conf. of SSCHE*, Tatrzańskie Matliare, Słowacja, 25 - 29. 05. 2009
- [84] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Możliwości zagospodarowania serwatki odpadowej w zakładach przetwórstwa mleka, *Mat. konf. VII Konf.: Dla Miasta i Środowiska: Problemy unieszkodliwiania odpadów*, Warszawa, 30.11.2009
- [85] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Odzyskiwanie białek serwatkowych - dobór zakresu parametrów procesowych, *Mat. konf.. IX Konf. Dla Miasta i Środowiska - Problemy Unieszkodliwiania Odpadów*, Warszawa 28.11.2011
- [86] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Skład roztworów białek serwatkowych a przebieg separacji pianowej, *Inż. Ap. Chem.*, **49** (3), 47 - 48, 2010

- [87] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Wpływ parametrów procesowych na przebieg separacji pianowej białek mlecznych, *Inż. Ap. Chem.*, **49** (3), 45 - 46, 2010
- [88] Kawalec - Pietrenko B., Hołowacz I., Kucharska K., Zander L., Warechowski J., Addytywy a efektywność separacji pianowej białek serwatkowych, *Inż. Ap. Chem.*, **48** (6), 100 - 101, 2009
- [88] Kawalec - Pietrenko B., Kozłowska B., Stopień zatrzymania gazu w toroidalnej warstwie barbotażowej, *Mat. II Ogólnopolska Konf. „Przepływy wielofazowe”*, Gdańsk, 1989
- [90] Kawalec - Pietrenko B., Kucharska K., Hołowacz I., Oczyszczanie strumieni poprodukcyjnych z procesów przetwórczych mleka, *Inż. Ap. Chem.*, **50** (5), 52 - 53, 2011
- [91] Kawalec - Pietrenko B., Kucharska K., Hołowacz I., Skuteczność wydzielania białek z serwatki metodą separacji pianowej, *Inż. Ap. Chem.*, **47** (6), 52 - 53, 2008
- [92] Kawalec - Pietrenko B., Selecki A., Investigations of kinetics of removal of trivalent chromium salts from aqueous solutions using ion and precipitate flotation methods, *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 1025 - 1038, 1985
- [93] Kawase Y., Moo - Young M., Heat transfer in bubble column reactors with Newtonian and non - Newtonian fluids, *Chem Eng Res Des*, **65**, s.121 - 126, 1987
- [94] Kączkowski J., *Podstawy biochemii*, WNT, Warszawa, 72 - 77, 2002
- [95] Kelkar B.G., Phulgaonkar S. R., Shah Y. T., The effect of electrolyte solutions on hydrodynamic and backmixing characteristics in bubble columns, *Chem Eng J*, **27**, 125 - 133, 1983
- [96] Kleinjan W.E., Marcelis C.L.M., de Keizer A., Janssen A.J.H., Marien A., Cohen S., Foam formation in a biotechnological process for the removal of hydrogen sulfide from gas streams, *Col. Surf.: Physicochem. Eng. Aspects*, **275**, 36 - 44, 2006
- [97] Kłyszajko - Stefanowicz L., *Ćwiczenia z biochemii*, PWN, Warszawa, 232 - 250, 1999
- [98] Kobori T., Matsumoto A., Sugiyama S., pH-Dependent interaction between sodium caseinate nad xanthan gum, *Carbohydr. Polym.*, **75**, 719 - 723, 2009
- [99] Kołodziejczyk A., *Naturalne Związki Organiczne*, PWN, Warszawa, 174 - 199, 2003
- [100] Kordalik-Bogacka E., Wpływ procesu technologicznego na stabilność piany piwa, *Przem. Ferm. Ow.- Warz.*, **1**, 27 - 28, 2007
- [101] Korol W., Rozporządzenie w sprawie higieny pasz- zadania dla producentów produktów ubocznych przetwórstwa zbóż na cele paszowe, *Przeg. Zboż.-Młyn.*, **9**, 43 - 47, 2005
- [102] Kozik A., Turyna B., *Molekularne podstawy biologii*, OPAL PG, Kraków, 71 - 78, 1998
- [103] Kroll J., Budzyński J., Zastosowanie procesów membranowych w przetwórstwie serwatki, *Przegląd mleczarski*, **2**, 66 - 69, 2001
- [104] Kruglyakov P.M., Khaskova T.N., Adsorption accumulation of proteins and dyes in foams of solutions aFwspnd waste water, *Coll. Surf.*, **263**, 400 - 404, 2005
- [105] Krzemieniowski M., Pesta J., Ścieki mleczarskie jako elektrolit w ogniwach galwanicznych (cz. I), *Przegląd mleczarski*, **12**, 36 - 37, 2005
- [106] Krzemieniowski M., Zieliński M., Badanie skuteczności podczyszczania ścieków mleczarskich metodą pogłębionego utleniania, *Przegląd mleczarski*, **11**, 366 - 369, 2000
- [107] Kucharska K., Odzyskiwanie białek serwatkowych metodą separacji pianowej, *Mat., Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym PG*, 27 - 28.09.2010
- [108] Kucharska K., Generowana w kolumnie barbotażowej powierzchnia międzyfazowa gaz - ciecz dostępna dla adsorbujących się cząsteczek białka, *Mat., Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym PG*, Gdańsk 22 - 23.09.2011
- [109] Kumar A., Dageleesan T. E., Laddha G. S., Bubble swarm characteristics in bubble columns, *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, s.503 - 508, 1976

- [110] Kuncewicz C., Stelmach J., Wykrywanie krawędzi obrazów pęcherzyków, *Inż. Ap. Chem.*, **48** (6), 113 - 114, 2009
- [111] Kupiec K., Magiera J., Pomiar stopnia zatrzymania fazy rozproszonej w kolumnie metodą manometryczną, *Mat. I Ogólnopolska Konf. Przepływy Wielofazowe. Mat. Konf.*, Gdańsk, 15 - 17 Październik 1986
- [112] Kowalczyk R., Karp K., Energochłonność oczyszczania ścieków w wybranym zakładzie przemysłu mleczarskiego, *Problemy Inżynierii Rolniczej*, **4**, 79 - 88, 2005
- [113] Lage P.L.C., Espósito R.O., Experimental determination of bubble size distributions in bubble columns: prediction of mean bubble diameter and gas hold up, *Powder Technol.*, **101**, 142 - 150, 1999
- [114] Law A.J.R., Leaver J., Factors affecting the heat denaturation of whey proteins in cows' milk, *Int. Dairy J.*, **9**, 407 - 408, 1999
- [115] Leman J., Enzymatyczna modyfikacja białek serwatkowych, *Przem. Spoż.*, **41** (12), 26 - 29, 2006
- [116] Leman J., Białka serwatkowe, jako czynnik alergii pokarmowej u ludzi, *Przegląd mleczarski*, **2**, 82 - 85, 2001
- [117] Leman J., Skład aminokwasowy makropeptydu otrzymanego z serwatki i kazeinianu sodu, *Przegląd mleczarski*, **4**, 120 - 122, 2000
- [118] Leman J., Funkcjonalne właściwości białek serwatkowych, *Przem. Spoż.*, **5**, 45 - 49, 1999
- [119] Lukosek M., Nowe surfaktanty z oleju rzepakowego – poszukiwania układów synergicznych, *Chemik*, **59** (11 - 12), 529 - 532, 2006
- [120] Mandal A., Kundu G., Mukherjee D., Comparative Study Of Gas Holdup, Bubble Size Distribution and Interfacial Area In a Downflow Bubble Column, *Chem. Eng. Res. Des.*, **83**, 423 - 428, 2004
- [121] Marinova K.G., Basheva E.S., Nenova B., Temelska N., Mirarefi A.Y., Campbell B., Ivanov I.B., Physico - chemical factors controlling the foamability and foam stability of milk proteins: Sodium caseinate and whey protein concentrates, *Food Hydrocoll.*, **23**, 1864 - 1876, 2009
- [122] Maruyama H., Seki H., Suzuki A., Inoue N., Batch foam separation of a soluble protein, *Water Res.*, **41**, 710 - 718, 2007
- [123] Maruyama H., Suzuki A., Seki H., Adsorption of Water - Soluble Proteins onto Bubbles in Continuous Foam separation, *J. Coll. Interf. Sci.*, **224**, 76 - 83, 2000
- [124] Matiolo E., Testa F., Yianatos J., Rubio J., On the gas dispersion measurements in the collection zone of flotation columns, *Int. J. of Min. Proc.*, **99**, 78 - 83, 2011
- [125] McClements D.J., Protein - stabilized emulsions, *Cur. Op. Coll. & Interf. Sci.*, **9**, 305 - 313, 2004
- [126] Medrano A., Abirached C., Panizzolo L., Moyna P., Anón M.C., The effect of glycation on foam and structural properties of β - lactoglobulin, *Food Chem.*, **113**, 127 - 133, 2009
- [127] Milewski S., Ćwiczenia laboratoryjne z biochemii, Wyd. PG, Gdańsk, 96 - 113, 2000
- [128] Milton J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., London, 2004
- [129] Mizerski W., Tablice biologiczne, Wyd. Adamantan, Warszawa, 18 - 22, 1994
- [130] Mouza A., Dalakoglou G. K., Paras S. V., Effect of liquid properties on the performance of bubble column reactors with fine pore spargers, *Chem Eng. Sci.*, **60**, s.1465 - 1475, 2005
- [131] Myers D., Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., London, 1999
- [132] Myers D., Surfactant Science and Technology, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., London, 2003

- [133] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla branży mleczarskiej, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, kwiecień 2005
- [134] Neryng A., Wojalski J., Budny J., Krasowski E., Energia i woda w przemyśle rolnospożywczym, WNT, Warszawa, 1990
- [135] Nguyen A.V., Phan C.M., Evans G.M., Effect of the bubble size admiaron the dynamic adsorption of frothersand collectors in flotation, *Int. J. Miner. Process.*, **79**, 18 – 26, 2006
- [136] Nitschke M., Costa S.G.V.A.O., Biosurfactants in food industry, *Trends in Food Sci. and Technol.*, **18**, 252 - 259, 2007
- [137] Norma PN – 68/A – 86122: Mleko - metody badań
- [138] Ogawa S., Decker E.A., McClements J., Production and Characterisation of O/W Emulsions Containing Droplets Stabilized by Lecithin – Chitozan - Pectin Multilayered Membranes, *J. Agr. Food Chem.*, **52**, 3595 - 3600, 2004
- [139] Orzechowski Z., Prywer J., Zarzycki R., *Mechanika Płynów w inżynierii Środowiska*, WNT, Warszawa, 2001
- [140] Oyevarr M. H., De La Rie T., Van Der Sluijs C. L., Westerterp K. R., Interfacial Areas and Gas Hold - ups in Bubble Columns and Packed Bubble Columns at Elevated Pressures, *Chem Eng Proc*, **26**, 1 - 14, 1989
- [141] Patino J.M.R., Sanchez C.C., Nino M.R.R., Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations, *Adv. Col. Interf. Sci.*, **140**, 95 - 113, 2008
- [142] Pelegrine D.H.G., Gasparetto C.A., Whey proteins solubility as function of temperature and pH, *LWT*, **38**, 77 - 88, 2005
- [143] Perez A.A., Carrara C.R., Sanchez C.C., Santiago L.G., Patino J.M.R., Interfacial dynamic properties of whey protein concentrate/polysaccharide mixtures at neutral pH, *Food Hydrocol.*, **23**, 1253 - 1262, 2009
- [144] Pernell C.W., Foegeding E.A., Luck P.J., Davis J.P., Properties of whey and egg white protein foams, *Col. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **204**, 9 - 21, 2002
- [145] Perry R.H., Green D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Ed., McGraw Hill, Section 22, Alternative Separation Processes, London, 1999
- [146] Phianmongkhon A., Varley J., A multipoint conductivity measurement system for characterisation of protein foams, *Col. and Surf. B: Biointerf.*, **12**, 247 - 259, 1999
- [147] Pijanowski E., *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*, tom 1, Mleko surowe, spożywcze, konserwy mleczne, PWRiL, Warszawa, 72; 429, 1971
- [148] Pijanowski E., *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*, tom 2, Masło, sery, kazeina, produkty z serwatki, Warszawa, PWRiL, 546 - 555; 573 - 579; 586 - 599, 1971
- [149] Piotrowski M., Lewandowska J., Wojciechowski K., Biosurfaktanty jako zamienniki syntetycznych surfaktantów, *Inż. Ap. Chem.*, **50** (5), 16 - 17, 2011
- [150] Pohorecki R., Moniuk W., Bielski P., Zdrójkowski A., Średnica pęcherzy w aparacie barbotażowym z porowatym dystrybutorem gazu, *Inż. Ap. Chem.*, **42** (5), 170 - 171, 2003
- [151] Pyłka - Gutowska E., *Ekologia z ochroną środowiska*, przewodnik, WO, Warszawa, 119 - 122, 2000
- [152] Roberts J.D., Caserio M.C., *Chemia Organiczna*, PWN, Warszawa, 729 - 743, 1969
- [153] Rakoczy R., Analiza wpływu wirującego pola magnetycznego na układ dyspersyjny gaz - ciecz, *Inż. Ap. Chem.*, **48** (6), 158 - 161, 2009
- [154] Rakoczy R., Masiuk S., Wpływ wirującego pola magnetycznego na kształt pęcherzy powietrza w sztucznym ścieku, *Inż. Ap. Chem.*, **48** (5), 95 - 96, 2009
- [155] Ribeiro Jr. C.P., Lage P.L.C., Population balance modeling of bubble size distributions in adirect - contact evaporator using a sparger model, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2363 – 2377, 2004
- [156] Rodrigues R.T., Rubio J., New basis for measuring the size distribution of bubbles, *Min. Eng.*, **16**, 757 – 765, 2003

- [157] Rojewska H., Ponad milion litrów mleka dziennie, *Przegląd mleczarski*, **9**, 298 - 299, 2000
- [158] Roustan M., Gbahoue L., Roques H., Etude de la rétention gazeuse dans les colonnes à bulles en ascension libre, *Chem Eng J*, **13**, 1 - 5, 1977
- [159] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 kwietnia 2004 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu (Dz.U 2004 r. nr 94, poz. 933)
- [160] Rubio, J., Souza M. L., Smith R. W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Min Eng*, **15**, 139 - 155, 2002
- [161] Rullier B., Axelos M. A.V., Langevin D., Novales B., β - Lactoglobulin aggregates in foam films: Effect of the concentration and size of the protein aggregates, *J. Col. Interf. Sci.*, **343**, 330 – 337, 2010
- [162] Rullier B., Novales B., Axelos M.A.V., Effect of protein aggregates on foaming properties of β - lactoglobulin, *Col. Surf. A: Physicochem. Eng., Asp.*, **330**, 96 - 102, 2008
- [163] Russel S., *Biotechnologia*, PWN, Warszawa, 159 - 161, 281 - 293, 1990
- [164] Rząsa M.R., Identyfikacja przepływu pęcherzyków powietrza za pomocą tomografii optycznej – przegląd metod, *Inż. Ap. Chem.*, **49** (2), 107 - 108, 2010
- [165] Rząsa M.R., Metoda wyznaczania kształtu pęcherzyków powietrza poruszających się w przepływie dwufazowym gaz – ciecz z wykorzystaniem tomografu optycznego, *Inż. Ap. Chem.*, **49** (2), 109 - 110, 2010
- [166] Sada E., Katoh S., Yoshil H., Performance of the gas - liquid bubble column in molten salt systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 151 - 154, 1984
- [167] Saleh Z.S., Hossain M.M., A study of the separation of proteins from multicomponent mixtures by semi - batch foaming process, *Chem. Eng. Proc.*, **40**, 371 - 378, 2001
- [168] Samhouri M., Abu - Goush M., Yaseen E., Herald T., Fuzzy clustering - based modeling of surface interactions and emulsions of selected whey protein concentrate combined to carrageenan and gum arabic solutions, *J. Food Eng.*, **91**, 10 - 17, 2009
- [169] Schultz F (1937), Adsorption on foams, *Nature*, **139**: 629.
- [170] Schumpe A., Deckwer W.D., Viscous media in tower bioreactors: Hydrodynamic characteristics and mass transfer properties, *Bioproc Eng.*, **2**, 79 - 94, 1987
- [171] Selecki A, *Rozdzielanie mieszanin. Metody niekonwencjonalne*, WNT, Warszawa, 119 - 176, 1972
- [172] Selecki A., Gradoń L., *Podstawowe procesy przemysłu chemicznego*, WNT, Warszawa, 1985
- [173] Selecki A., Kawalec - Pietrenko B., Ionen - und Prazipitatflotation der Chromsulphat - Komplexe, *Dechema Monographien*, **75**, 513 - 523, 1974
- [174] Sanchez Miron A., Ceron Garcia M.C., Camacho F.G., Grima E.M., Chisti Y., Mixing in Bubble Column and Airlift Reactors, *Chem. Eng. Res. Design*, **82**, 1367 – 1374,
- [175] Serwiński M., *Zasady Inżynierii Chemicznej. Operacje Jednostkowe*, WNT, Warszawa, 1971
- [176] Shakir K., Aziz M., Benyamin K., Foam-separation, *Tenside Surf. Det.*, **991** (28), 195 - 199, 1990
- [177] Shi F.N., Zheng X.F., The rheology of flotation froths, *Int. J. Miner. Process.*, **69**, 115 - 128, 2003
- [178] Sikorski Z. E., *Chemia żywności, tom 2, Sacharydy, lipidy i białka*, WNT, Warszawa, 174 - 181; 227 - 235, 2007
- [179] Sotelo J. L., Benitez F. J., Beltran – Hereida J., Rodriguez C., Retención de gas y coeficientes de transferencia de Materia en Columnas de Burbujeo I. Difusores de Placas de Vidrio", *Anales de Química*, **86**, s.188 - 195, 1990
- [180] Stankiewicz D., *Dodatki do żywności*, Informacja BSiE nr 962 (IP - 102G)

- [181] Stauffer C.E., Emulgatory, WNT, Warszawa, 11 - 33; 76 - 77, 2001
- [182] Stevenson P., Xueliang L., Evans G.M., A mechanism of internal reflux in foam fractionation, *Biochem. Eng. J.*, **39**, 590 - 593, 2008
- [183] Stiegel G.J., Shah Y.T., Backmixing and Liquid Holdup in a Gas - Liquid Cocurrent Upflow Packed Column, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16** (1), 37 - 43, 1977
- [184] Stryer L., Biochemia, PWN, Warszawa, 50 - 73, 2005
- [185] Strzelecki H., Grzybowski W., Chemia Fizyczna, Wyd. PG, Gdańsk, 98 - 99, 2004
- [186] Stubenrauch C., Khristov K., Foams and foam films stabilized by C_n TAB: Influence of the chain length and of impurities, *J. Col. Interf. Sci.*, **286**, 710 - 718, 2005
- [187] Suzuki A., Yasuhara K., Seki H., Maruyama H., Selective foam separation of binary solution by SDS complexation method, *J. Coll. Interf. Sci.*, **253**, 402 - 408, 2002
- [188] Synowiecki J., Metody oznaczania i badania białek w żywności, w: Chemia żywności, tom 2, Sacharydy, lipidy i białka, Sikorski Z.E. (red.), WNT, Warszawa, 257 - 270, 2007
- [189] Szpendowski J., Charakterystyka właściwości elektrycznych serwatki i permeatu ultrafiltracyjnego otrzymanych przy produkcji serków twarogowych, *Przegląd mleczarski*, **10**, 453 - 456, 2002
- [190] Szpendowski J., Salmanowicz J., Właściwości fizykochemiczne i odżywcze serwatki i permeatu otrzymywanych w produkcji serów twarogowych, *Przegląd mleczarski*, **6**, 4 - 8, 2007
- [191] Tcholakova S., Denkov N.D., Ivanov I.B., Campbell B., Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins, *Adv. Col. Interf. Sci.*, **123 - 126**, 259 - 293, 2006
- [192] Urbaniec K., Gospodarka odpadami o ściekami w produkcji żywności, *Przemysł Spożywczy* 11, 54 - 55, 2004
- [193] Vanhoute M., Froidevaux R., Pierlot C., Krier F., Aubry J.M., Guillochon D., Advancement of foam separation of bioactive peptides using an aeration column with bubbling - draining method, *Sep. Pur. Technol.*, **63**, 460 - 465, 2008
- [194] Walkowiak W., Ulewicz M., Kinetics Studies of Ions Flotation, *Fizykochem. Probl. Mineralurgii*, **36**, 225 - 232, 2002
- [195] Wąsowski T., Kaniuk R., Badanie zjawiska śladów za pęcherzami, *Mat. konf.. III Ogólnopolska Konf. „Przepływy wielofazowe”*, Gdańsk, 1992
- [196] Wątrobińska K., Nałęcz - Tarwacka T., Frakcje białkowe mleka krowiego, *Przegląd mleczarski*, **6**, 10 - 12, 2007
- [197] Wojciechowski G., Hommel C., Domagała P., Drobnik S., Micro size droplets imaging, *Proc.. IX Workshop of Multiphase Flows. Computational Methods for Multiphase Flows*, Wieżycza k/Gdańska, 12 - 14.06.2011
- [198] Wong C.H., Hossain M.M., Davies C.E., Performance of a continuous foam separation column as a function of process variables, *Bioproc. Biosyst. Eng.*, **24**, 73 - 83, 2001
- [199] Wróblewska B., Białka pochodzenia zwierzęcego jako alergeny pokarmowe, *Przem. Spoż.*, **12**, 14 - 17, 2007
- [200] Wróblewska B., Alergeny w żywności, w: Chemia Żywności, tom 3, Odżywcze i zdrowotne składniki żywności, Sikorski Z.E. (red.), WNT, Warszawa, 96 - 97, 2007
- [201] Young-Ho K., Kalman K., Darsh T. W., Dynamic Film and Interfacial Tensions in Emulsion and Foam systems, *J. Col. Interf. Sci.*, **187**, 29 - 44, 1997
- [202] Zając D., Ulbrich R., Pomiar przepływu dwufazowego gaz-ciecz w kolumnie pęcherzykowej z zastosowaniem metody cyfrowego przetwarzania obrazu, *Inż. Ap. Chem.*, **42** (5), 234 - 236, 2003
- [203] Zander Z., Zander L., Dąbrowski J., Charakterystyka przemysłowego procesu ultrafiltracji skrzepu mleka w trybie okresowym, *Inż. Ap. Chem.*, **42** (5), 239 - 240, 2003
- [204] Zander L., Zander Z., Współczesne techniki przetwarzania serwatki, *Przegląd mleczarski*, **12**, 38 - 41, 2007

- [205] Zarzycki R., Imbierowicz M., Stelmachowski M., Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska, WNT, Warszawa, 2007
- [206] Ziajka S., Mleczarstwo: zagadnienia wybrane, t.2, Wyd. ART., Olsztyn, 334 - 342; 364 - 374, 1997
- [207] Ziarno M., Alergia na białka mleka, a procesy technologiczne, Przem. Spoż., 7, 26 - 29, 2006
- [208]http://chem.winthrop.edu/faculty/grossoehme/link_to_webpages/courses/chem525/methods.pdf (dostęp: 12.04.2012)
- [209]<http://www.google.pl/patents/US2637654?printsec=abstract&dq=triethyl+citrate+foam#v=onepage&q=triethyl%20citrate%20foam&f=false> (dostęp: 13.07.2013)
- [210]http://www.books.google.pl/books?id=m20SqIXGKYC&pg=PA432&lpg=PA432&dq=triethyl+citrate+foam&source=bl&ots=CGC_nGLpkO&sig=hwd6RMbGzIvvzDAufYU_2NR8kQc&hl=pl&sa=X&ei=_BQYUL2DEY_ItAaRtIDwBA&ved=0CF0Q6AEwBQ#v=onepage&q=triethyl%20citrate%20foam&f=false (dostęp: 12.09.2013)

ANEKS

Spis treści	1
A.1. Substancje chemiczne	2
A.2. Współczynnik wzbogacenia	3
A.3. Rozkład wielkości pęcherzy	5

A.1. Substancje chemiczne.

Tabl. A.1.1. Stosowane odczynniki.

Odczynnik	Dostawca
Agar	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstr, 2, 89552 Steinheim, Niemcy
Cytrynian trietylu	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, CH-9471 Buchs, Niemcy
Cytrynian trisodu	POCH ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice
Fenoloftaleina 2% roztwór etanolowy	Fabryka Odczynników Chemicznych, Gliwice
Formaldehyd 36-38 %	POCH ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice,
Guma Arabska	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstr, 2, 89552 Steinheim, Niemcy CAS:9000-01-5
Guma Karaya	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, PO 1120, 89552 Steinheim, Niemcy, CAS 9000-36-6
Guma Ksantanowa	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstr, 2, 89552 Steinheim, Niemcy, CAS 11138-66-2
Karagen	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstr, 2, 89552 Steinheim, Niemcy, CAS 9000-07-1
Kwas Cytrynowy	P.P.H. Standard sp. z o.o. ul. Olszewskiego 10, 20-481 Lublin, Poland, CAS 5919-29-1
Laurylosulfonian sodu	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, PO 1120, 89552 Steinheim, Niemcy, CAS 2386-53-0
Liofilizat białek mlecznych	Proszek o zawartości 81,2 % mas. białek mlecznych. Mieszając żadaną ilość liofilizatu z wodą destylowaną otrzymuje się modelowy roztwór białek mlecznych, który następnie przechowuje się w temperaturze ok. 8°C przez 24 godziny
Liofilizat białek serwatkowych	Proszek o zawartości 75,4% mas. białek serwatkowych. Mieszając żadaną ilość liofilizatu z wodą destylowaną otrzymuje się modelowy roztwór białek serwatkowych, który następnie przechowuje się w temperaturze ok. 8°C przez 24 godziny
Odczynnik A	2% roztwór Na_2CO_3 w 0,1 N roztworze NaOH
Odczynnik B	0,5% roztwór $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w cytrynianie trisodowym
Odczynnik C	Roztwór 50 części odczynnika A zamieszanych z 1 częścią odczynnika B, odczynnik nietrwały
Odczynnik Folina-Ciocalteu	Merck Sp. z o.o. Al. Jerozolimskie 178, 02-486 Warszawa, Polska
Palmitynian Sodu	Roth, D 7500 Karlsruhe 21, Niemcy
Roztwory trawiące do oznaczania ChZT	Hach Europe, Dr Bruno Lange GmbH & Co, KG, Willatatterstrasse 11, 40549 Dusseldorf, Niemcy,
Sól sodowa karboksymetylocelulozy	Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs, Szwajcaria
Węglan sodu, bezwodny	Chempur, ul. Lortza 70A, 41-940 Piekary Śląskie,
Wodorotlenek Sodu	P,P,H, Stanlab s.c. ul. Olszewskiego 12, 20-481 Lublin, Poland, CAS 1310-73-2

A.2. Współczynnik wzbogacenia.

Tabl. A.2.1. Wpływ prędkości przepływu powietrza na współczynnik wzbogacenia.

$$C_0^{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ pH}^{BS} = 5,8, C_0^{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ pH}^{BM} = 5,6.$$

Białka serwatkowe		Białka mleczne	
$u_G, \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{0,-}$	$u_G, \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{0,-}$
0,0055	$3,034 \pm 0,054$	0,0055	$4,880 \pm 0,492$
0,0066	$2,666 \pm 0,045$	0,0064	$4,321 \pm 0,082$
0,0072	$2,525 \pm 0,002$	0,0072	$3,867 \pm 0,468$
0,0088	$2,280 \pm 0,017$	0,0088	$3,676 \pm 0,032$
0,0115	$2,217 \pm 0,008$	0,0115	$3,454 \pm 0,208$
0,0127	$1,877 \pm 0,006$	0,0127	$3,379 \pm 0,042$

Tabl. A.2.2. Wpływ pH na współczynnik wzbogacenia.

$$u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, C_0^{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}, C_0^{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Białka serwatkowe		Białka mleczne	
pH	$E_{0,-}$	pH	$E_{0,-}$
5	$1,207 \pm 0,008$	5	$2,987 \pm 0,065$
5,5	$1,572 \pm 0,062$	5,6	$3,379 \pm 0,042$
5,8	$1,877 \pm 0,059$	6	$2,877 \pm 0,043$
6	$1,704 \pm 0,025$	6,5	$2,704 \pm 0,009$
6,5	$1,614 \pm 0,015$	7	$2,614 \pm 0,121$
8	$1,340 \pm 0,012$	8	$2,340 \pm 0,036$

Tabl. A.2.3. Wpływ stosunku mas addytywu i białka serwatkowego i mlecznego w surówce na współczynnik wzbogacenia.

$$u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, C_0^{BS} = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ pH}^{BS} = 5,8, C_0^{BM} = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ pH}^{BM} = 5,6.$$

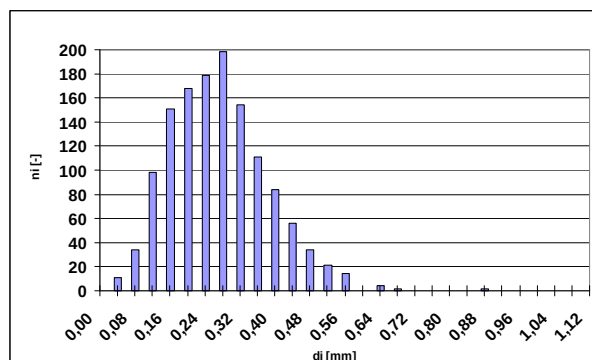
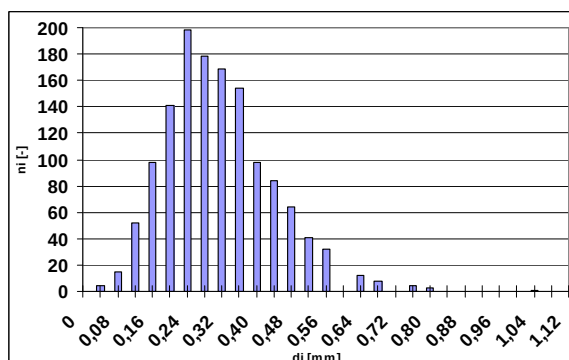
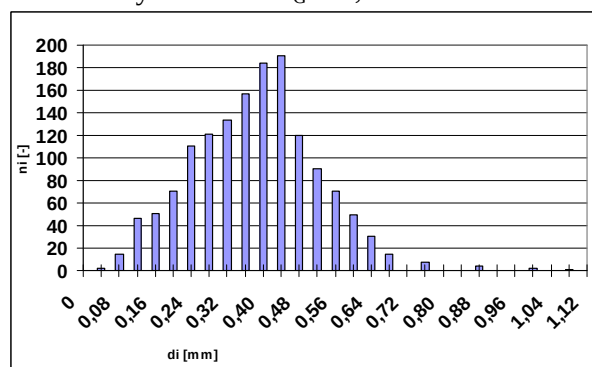
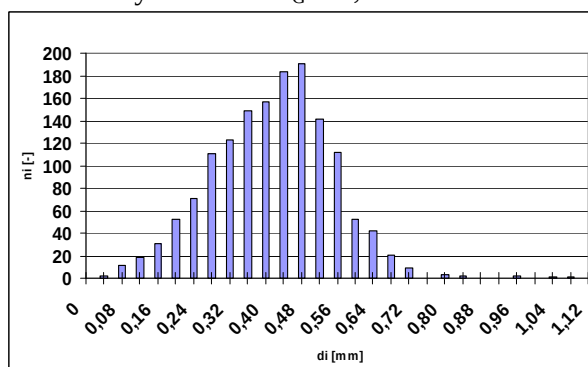
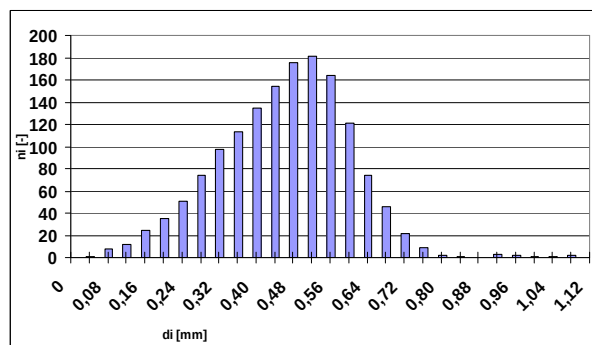
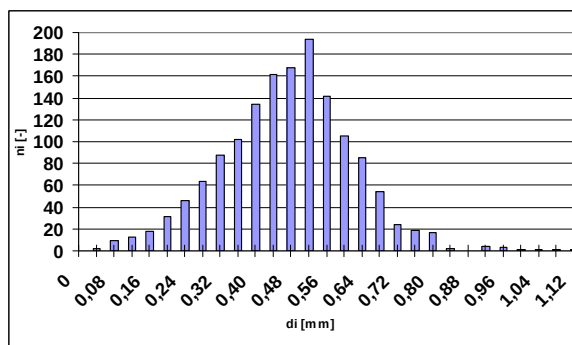
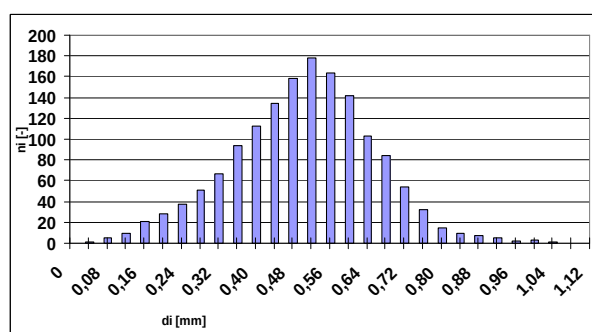
C_{GKS}/C_B	$E_{0,-} \text{ (BS)}$	$E_{0,-} \text{ (BM)}$
0,05	$2,211 \pm 0,111$	$3,379 \pm 0,113$
0,15	$3,627 \pm 0,031$	$3,453 \pm 0,431$
0,25	$3,422 \pm 0,163$	$3,543 \pm 0,219$
0,35	$2,897 \pm 0,367$	$3,645 \pm 0,008$
0,5	$2,605 \pm 0,094$	$3,576 \pm 0,295$
C_{GKY}/C_B	$E_{0,-} \text{ (BS)}$	$E_{0,-} \text{ (BM)}$
0,05	$2,061 \pm 0,012$	$3,435 \pm 0,013$
0,1	$2,290 \pm 0,006$	$3,543 \pm 0,071$
0,15	$3,206 \pm 0,062$	$3,653 \pm 0,052$
0,2	$3,246 \pm 0,081$	$3,756 \pm 0,009$
0,25	$3,203 \pm 0,031$	$3,699 \pm 0,031$
0,35	$3,089 \pm 0,036$	$3,876 \pm 0,042$
0,5	$2,928 \pm 0,018$	$3,823 \pm 0,014$
C_{GAR}/C_B	$E_{0,-} \text{ (BS)}$	$E_{0,-} \text{ (BM)}$
0,05	$2,055 \pm 0,044$	$3,399 \pm 0,412$
0,1	$2,069 \pm 0,086$	$2,997 \pm 0,327$
0,15	$2,155 \pm 0,103$	$3,711 \pm 0,221$
0,25	$2,191 \pm 0,010$	$3,829 \pm 0,429$

0,3	$2,243 \pm 0,107$	$3,843 \pm 0,011$
0,5	$2,311 \pm 0,085$	$3,921 \pm 0,013$
C_{AG}/C_B	$E_0, - (BS)$	$E_0, - (BM)$
0,05	$2,390 \pm 0,062$	$3,411 \pm 0,023$
0,15	$2,198 \pm 0,019$	$3,399 \pm 0,062$
0,2	$2,711 \pm 0,009$	$3,482 \pm 0,131$
0,25	$2,689 \pm 0,074$	$3,456 \pm 0,024$
0,35	$2,725 \pm 0,107$	$3,534 \pm 0,042$
0,5	$2,553 \pm 0,085$	$3,546 \pm 0,087$
C_{KAR}/C_B	$E_0, - (BS)$	$E_0, - (BM)$
0,05	$2,211 \pm 0,030$	$3,413 \pm 0,014$
0,15	$3,627 \pm 0,066$	$3,546 \pm 0,043$
0,2	$3,617 \pm 0,109$	$3,567 \pm 0,231$
0,25	$3,422 \pm 0,039$	$3,765 \pm 0,087$
0,35	$2,897 \pm 0,139$	$3,654 \pm 0,163$
0,5	$2,605 \pm 0,140$	$3,564 \pm 0,055$
C_{CTE}/C_B	$E_0, - (BS)$	$E_0, - (BM)$
0,05	$3,540 \pm 0,323$	$3,971 \pm 0,231$
0,25	$3,755 \pm 0,064$	$4,098 \pm 0,351$
0,3	$3,722 \pm 0,231$	$4,556 \pm 0,111$
0,5	$3,540 \pm 0,135$	$4,345 \pm 0,049$
$C_{Na_2CO_3}/C_B$	$E_0, - (BS)$	$E_0, - (BM)$
0,05	$1,918 \pm 0,042$	$2,032 \pm 0,056$
0,25	$1,951 \pm 0,003$	$2,121 \pm 0,003$
0,5	$1,951 \pm 0,061$	$2,009 \pm 0,041$
0,7	$1,978 \pm 0,001$	$1,987 \pm 0,075$
C_{CMC}/C_B	$E_0, - (BS)$	$E_0, - (BM)$
0,05	$3,501 \pm 0,986$	$3,876 \pm 0,126$
0,25	$3,606 \pm 0,120$	$3,896 \pm 0,032$
0,5	$3,607 \pm 0,568$	$4,011 \pm 0,088$
0,7	$3,526 \pm 0,354$	$3,096 \pm 0,022$
C_{PS}/C_B	$E_0, - (BS)$	$E_0, - (BM)$
0,05	$3,298 \pm 0,511$	$3,576 \pm 0,241$
0,25	$3,716 \pm 0,059$	$3,768 \pm 0,008$
0,5	$3,621 \pm 0,045$	$3,987 \pm 0,043$
0,7	$3,435 \pm 0,378$	$3,955 \pm 0,077$
C_{SLS}/C_B	$E_0, - (BS)$	$E_0, - (BM)$
0,05	$3,617 \pm 0,308$	$3,896 \pm 0,016$
0,08	$3,754 \pm 0,001$	$3,935 \pm 0,032$
0,1	$3,791 \pm 0,007$	$4,015 \pm 0,128$
0,15	$3,534 \pm 0,135$	$3,986 \pm 0,063$
0,2	$3,446 \pm 0,003$	$3,997 \pm 0,045$

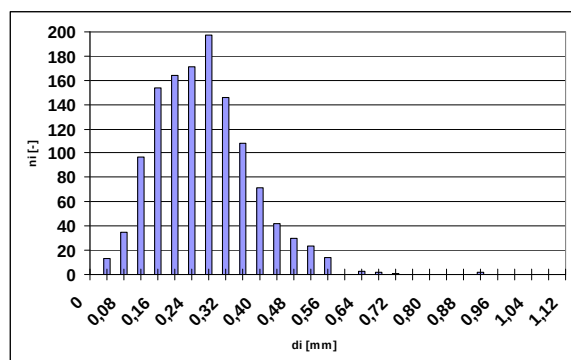
A.3. Rozkład wielkości pęcherzy.

A.3.1. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych.

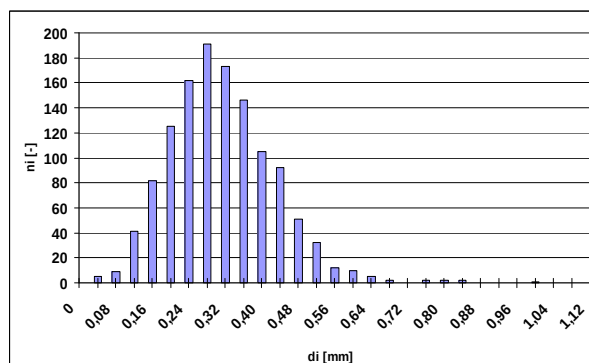
$$C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ pH} = 5,8.$$

Rys. A.3.1.1. $u_G = 0,0019 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.Rys. A.3.1.2. $u_G = 0,0041 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.Rys. A.3.1.3. $u_G = 0,0055 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.Rys. A.3.1.4. $u_G = 0,0072 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.Rys. A.3.1.5. $u_G = 0,0088 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.Rys. A.3.1.6. $u_G = 0,0115 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.Rys. A.3.1.7. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

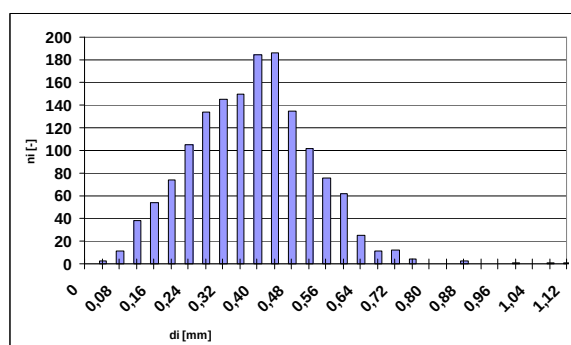
A.3.2. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych.
 $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.



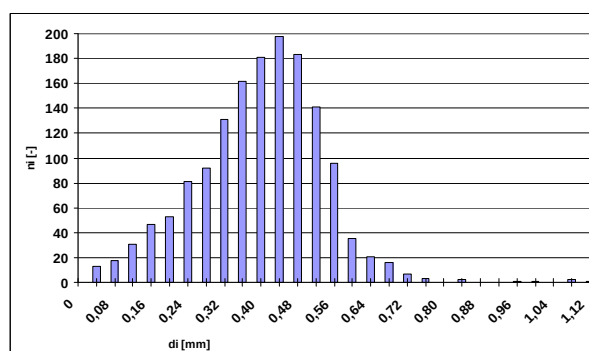
Rys. A.3.2.1. $u_G = 0,0019 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



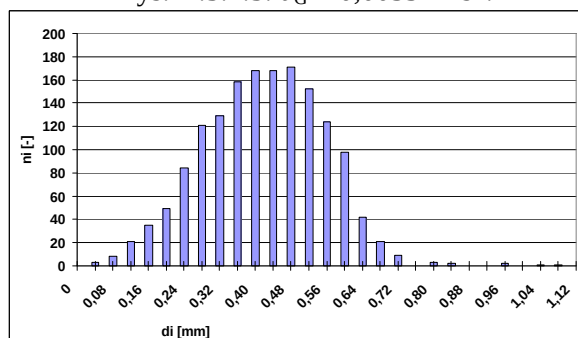
Rys. A.3.2.2. $u_G = 0,0041 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



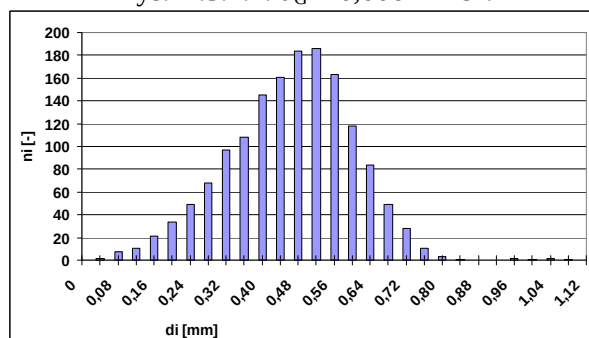
Rys. A.3.2.3. $u_G = 0,0055 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



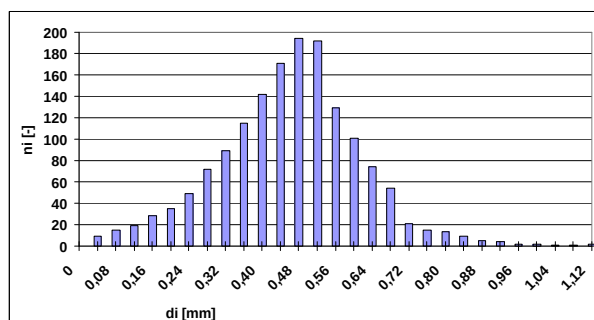
Rys. A.3.2.4. $u_G = 0,0064 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



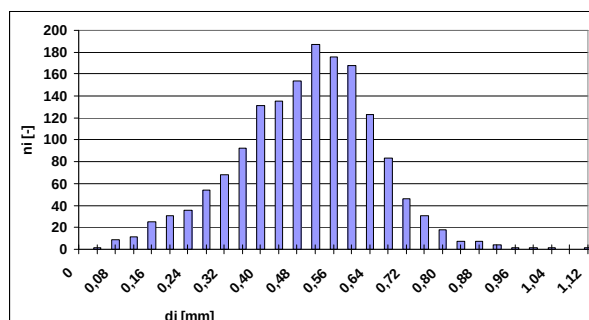
Rys. A.3.2.5. $u_G = 0,0072 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



Rys. A.3.2.6. $u_G = 0,0088 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

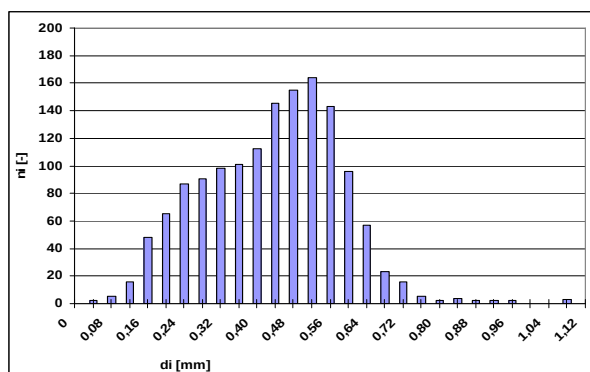


Rys. A.3.2.7. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

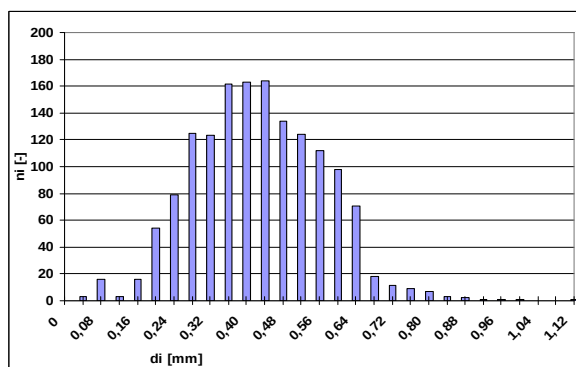


Rys. A.3.2.8. $u_G = 0,0135 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

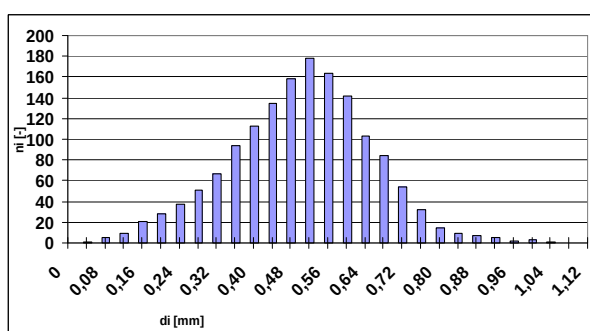
A.3.3. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych.
 $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. pH = 5,8.



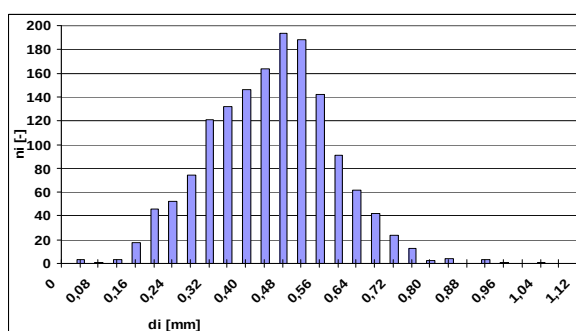
Rys. A.3.3.1. $C_0 = 8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.



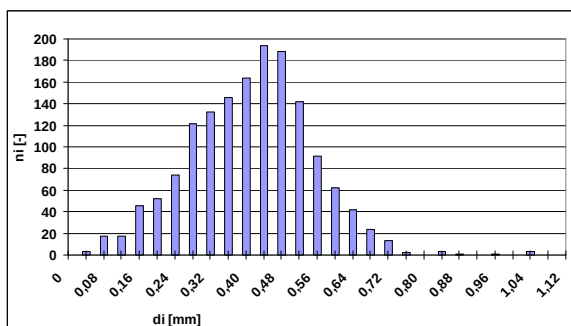
Rys. A.3.3.2. $C_0 = 15 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.



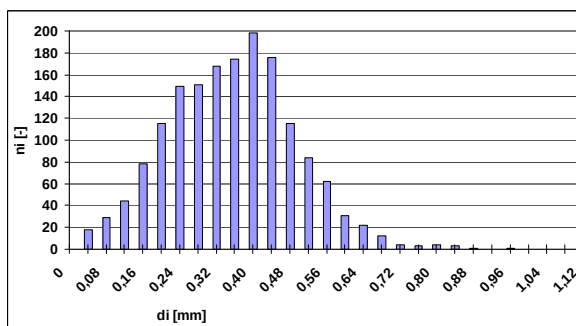
Rys. A.3.3.3. $C_0 = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.



Rys. A.3.3.4. $C_0 = 25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

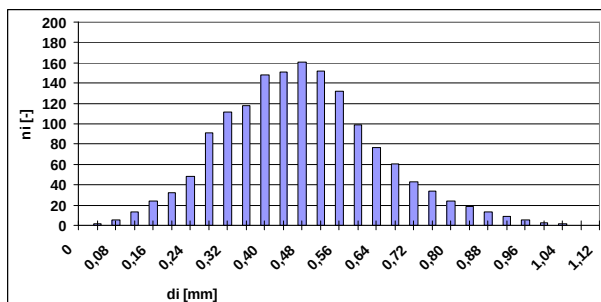


Rys. A.3.3.5. $C_0 = 40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

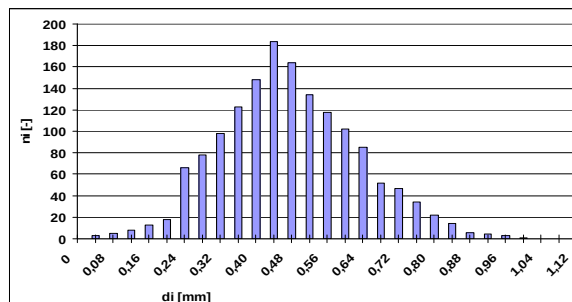


Rys. A.3.3.6. $C_0 = 100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

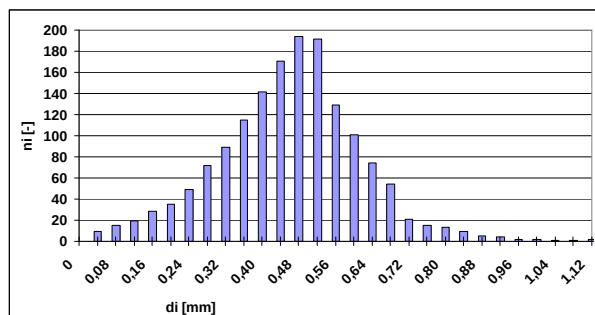
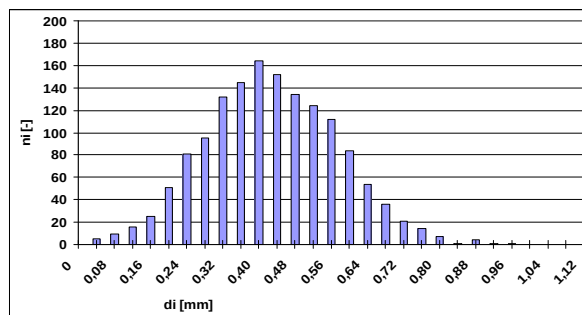
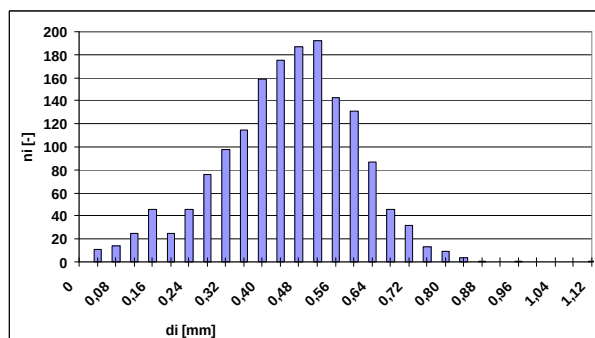
A.3.4. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych.
 $u_G = 0,0127 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. pH = 5,6.



Rys. A.3.4.1. $C_0 = 10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

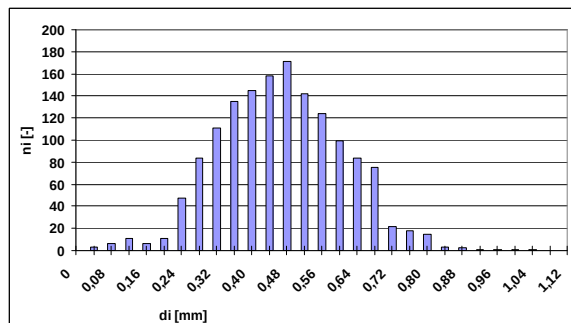


Rys. A.3.4.2. $C_0 = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

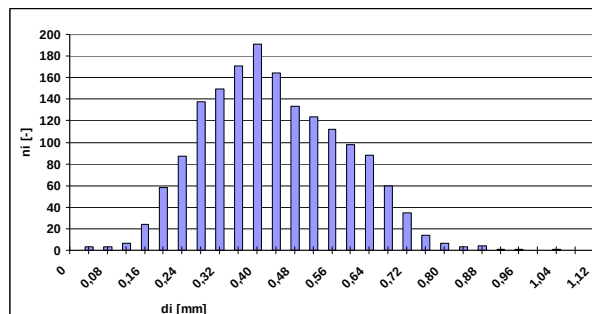
Rys. A.3.4.3. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.Rys. A.3.4.4. $C_0 = 70 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.Rys. A.3.4.5. $C_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

A.3.5. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych.

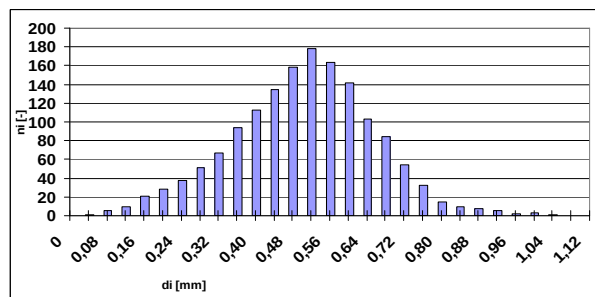
$$u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}. C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}.$$



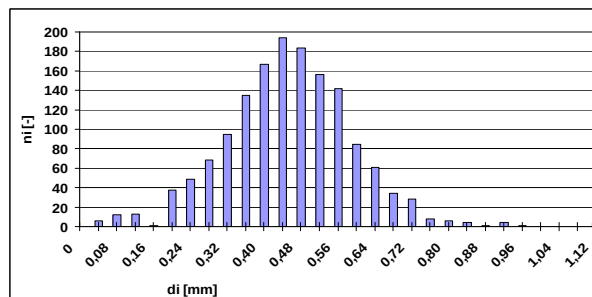
Rys. A.3.5.1. pH = 5.



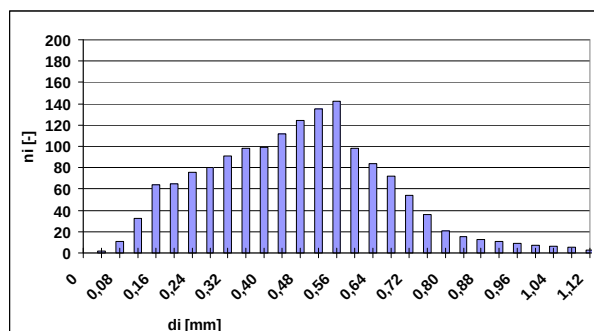
Rys. A.3.5.2. pH = 5,5.



Rys. A.3.5.3. pH = 5,8.

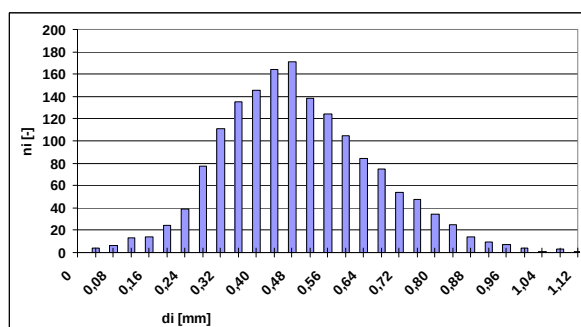


Rys. A.3.5.4. pH = 6.

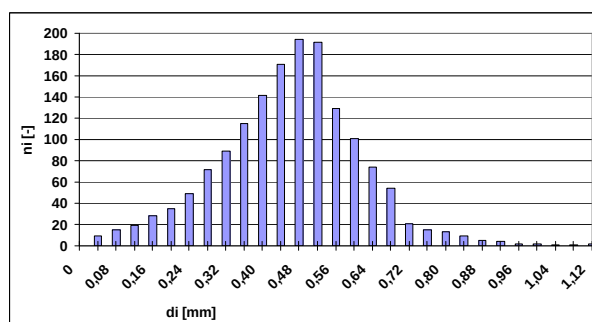


Rys. A.3.5.5. pH = 8.

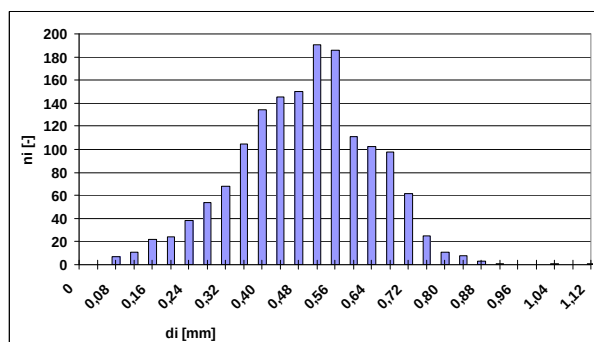
A.3.6. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych.
 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.



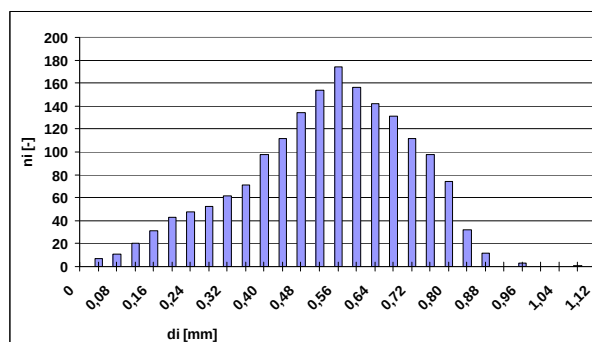
Rys. A.3.6.1. pH = 5.



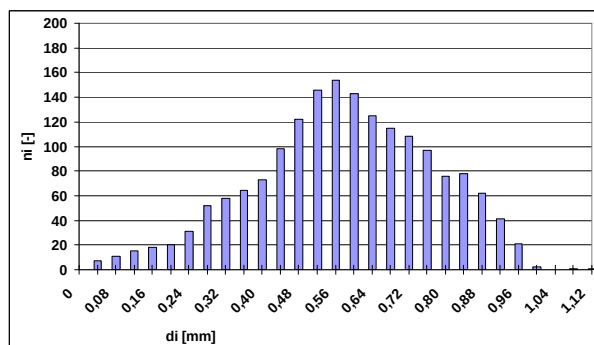
Rys. A.3.6.2. pH = 5,6.



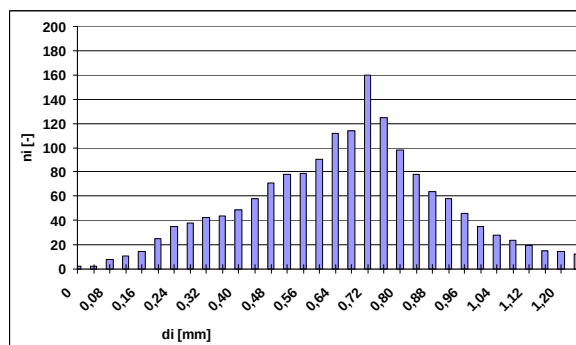
Rys. A.3.6.3. pH = 6.



Rys. A.3.6.4. pH = 6,5.

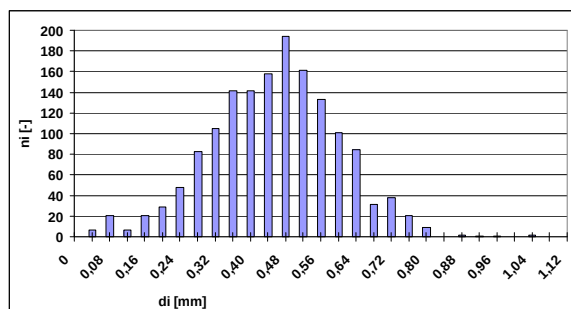
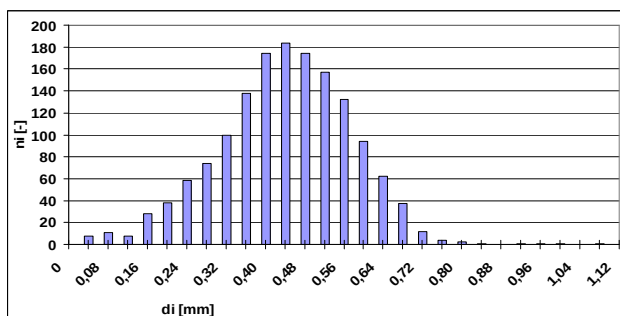
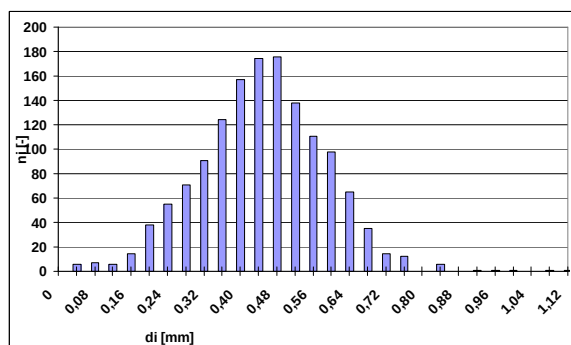
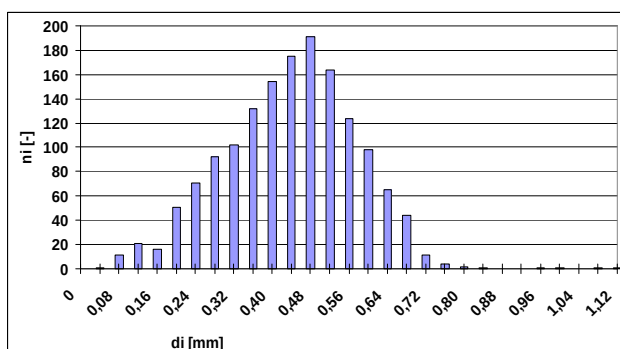
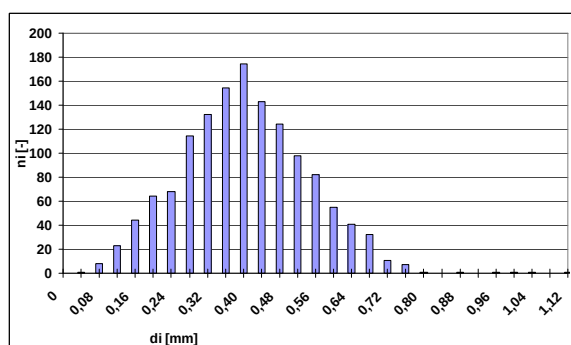
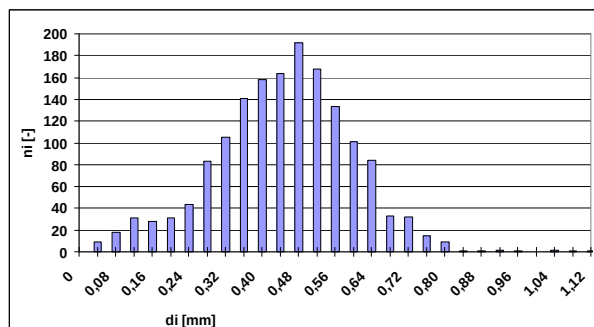
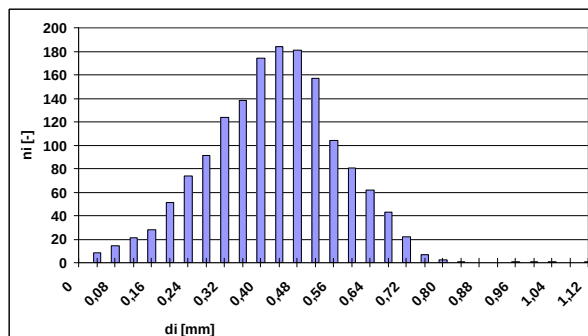


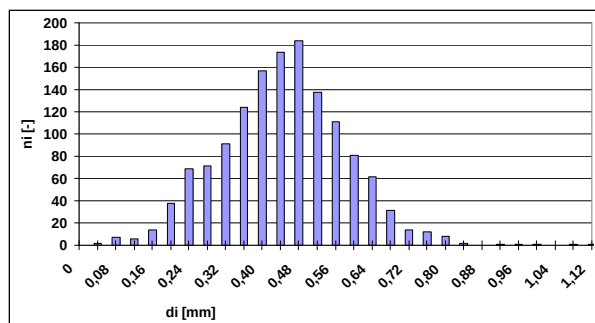
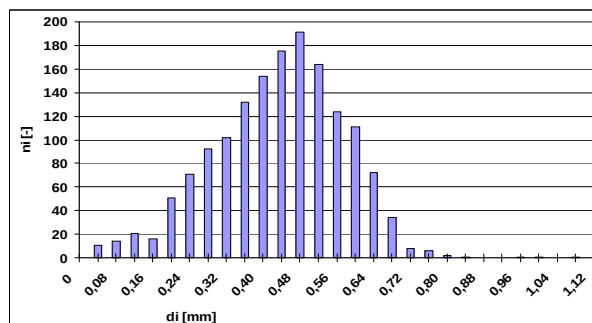
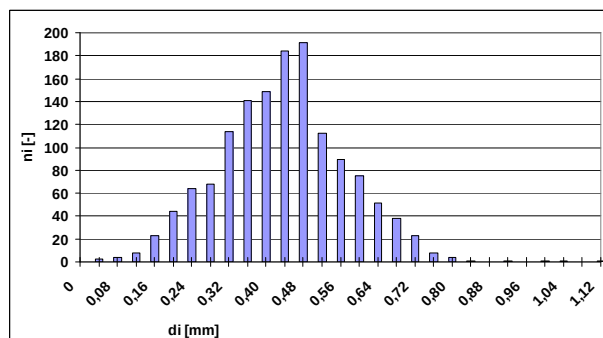
Rys. A.3.6.5. pH = 7.



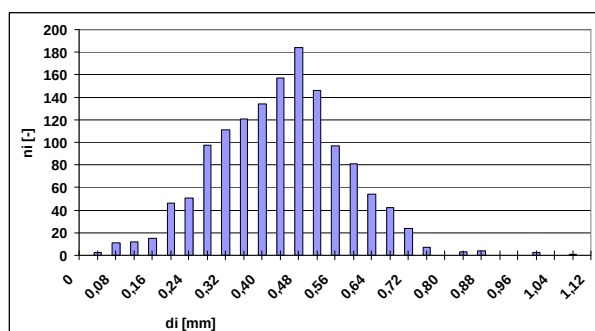
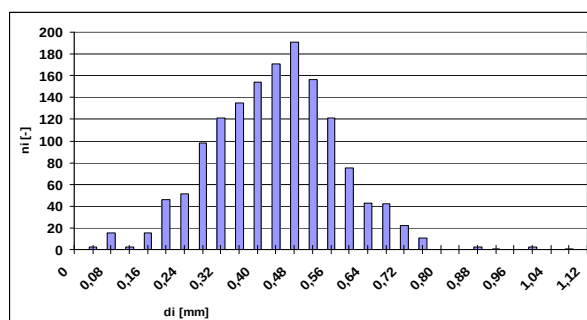
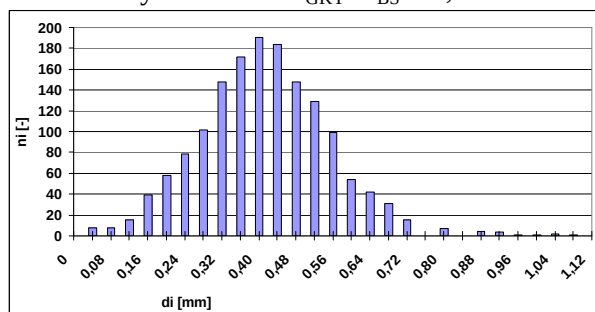
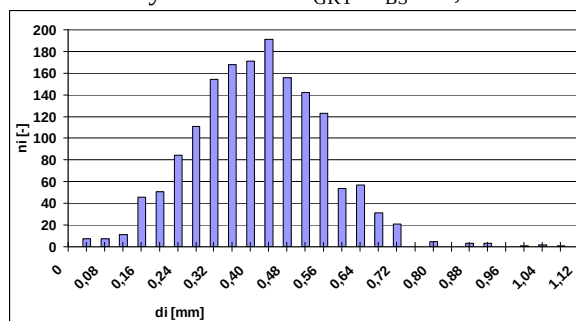
Rys. A.3.6.6. pH = 8.

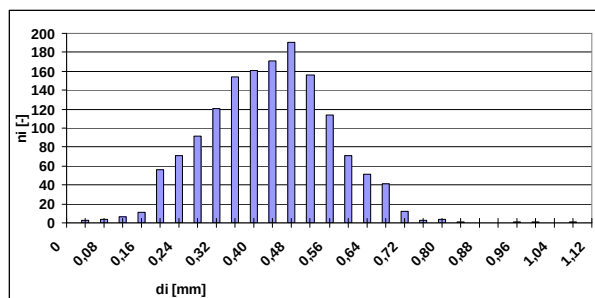
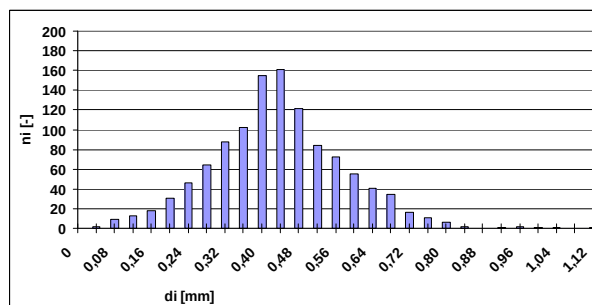
A.3.7. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych.

 $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.
Rys. A.3.7.1. $m_{\text{GKS}}/m_{\text{BS}} = 0,05$.Rys. A.3.7.2. $m_{\text{GKS}}/m_{\text{BS}} = 0,15$.Rys. A.3.7.3. $m_{\text{GKS}}/m_{\text{BS}} = 0,25$.Rys. A.3.7.4. $m_{\text{GKS}}/m_{\text{BS}} = 0,35$.Rys. A.3.7.5. $m_{\text{GKS}}/m_{\text{BS}} = 0,5$.A.3.8. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem gumy ksantanowej. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.Rys. A.3.8.1. $m_{\text{GKS}}/m_{\text{BM}} = 0,05$.Rys. A.3.8.2. $m_{\text{GKS}}/m_{\text{BM}} = 0,15$.

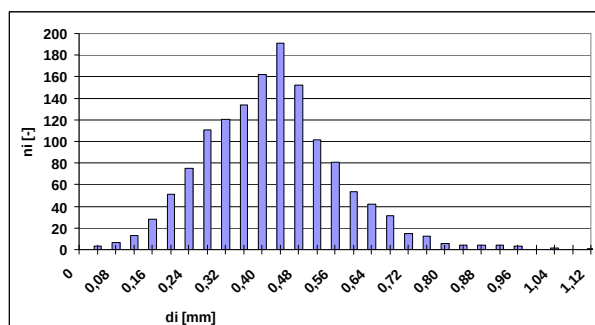
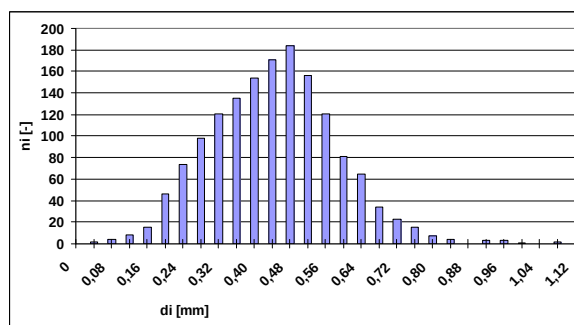
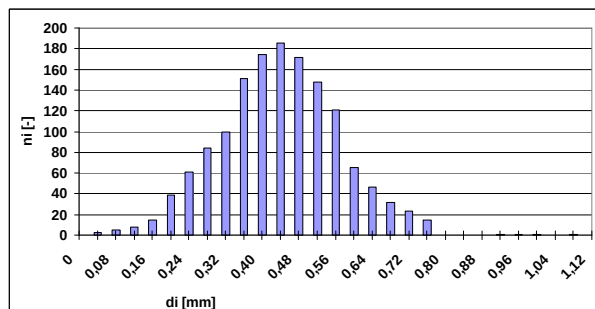
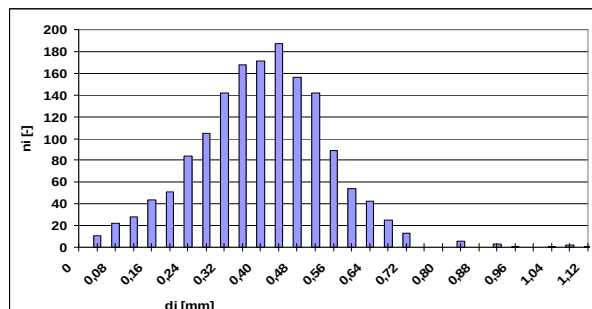
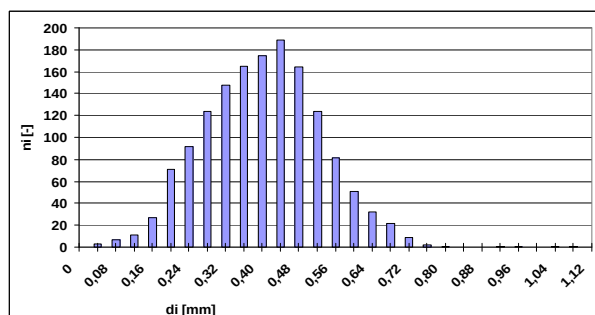
Rys. A.3.8.3. $m_{GKS}/m_{BM} = 0,25$.Rys. A.3.8.4. $m_{GKS}/m_{BM} = 0,35$.Rys. A.3.8.5. $m_{GKS}/m_{BM} = 0,5$.

A.3.9. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem gumy karaya. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

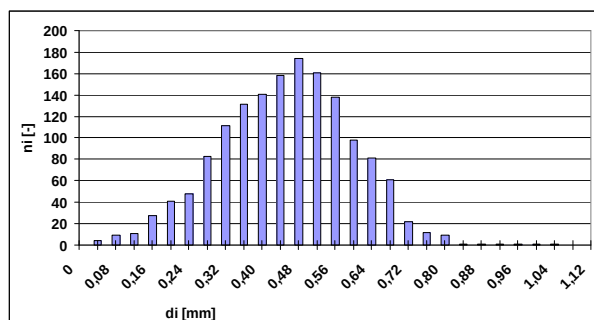
Rys. A.3.9.1. $m_{GKY}/m_{BS} = 0,05$.Rys. A.3.9.2. $m_{GKY}/m_{BS} = 0,1$.Rys. A.3.9.3. $m_{GKY}/m_{BS} = 0,15$.Rys. A.3.9.4. $m_{GKY}/m_{BS} = 0,2$.

Rys. A.3.9.5. $m_{\text{GKY}}/m_{\text{BS}} = 0,25$.Rys. A.3.9.6. $m_{\text{GKY}}/m_{\text{BS}} = 0,35$.

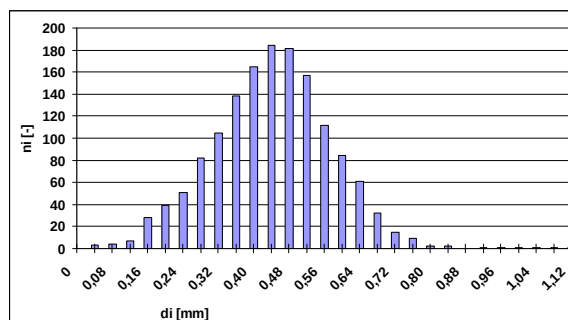
A.3.10. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem gumy karaya. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

Rys. A.3.10.1. $m_{\text{GKY}}/m_{\text{BM}} = 0,05$.Rys. A.3.10.2. $m_{\text{GKY}}/m_{\text{BM}} = 0,1$.Rys. A.3.10.3. $m_{\text{GKY}}/m_{\text{BM}} = 0,2$.Rys. A.3.10.4. $m_{\text{GKY}}/m_{\text{BM}} = 0,25$.Rys. A.3.10.5. $m_{\text{GKY}}/m_{\text{BM}} = 0,35$.

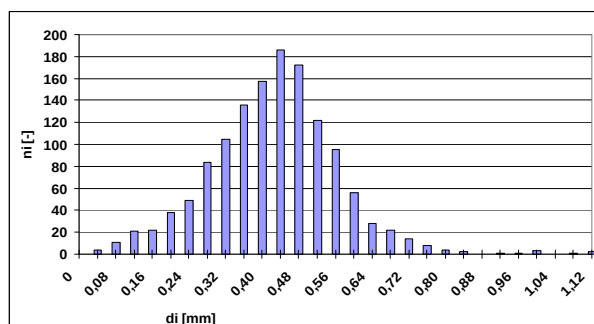
A.3.11. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem gumy arabskiej. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



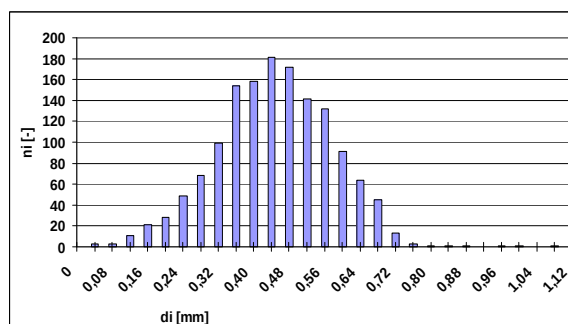
Rys. A.3.11.1. $m_{\text{GAR}}/m_{\text{BS}} = 0,05$.



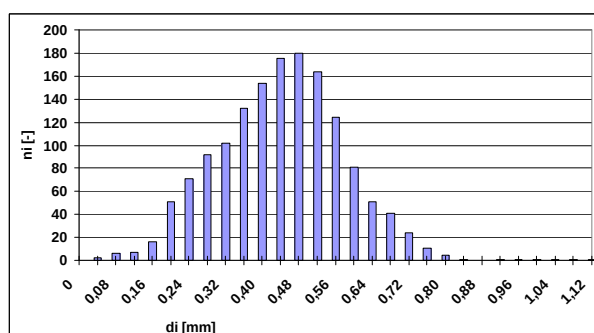
Rys. A.3.11.2. $m_{\text{GAR}}/m_{\text{BS}} = 0,1$.



Rys. A.3.11.3. $m_{\text{GAR}}/m_{\text{BS}} = 0,25$.

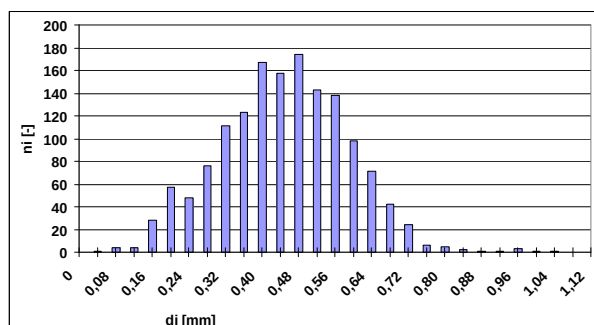


Rys. A.3.11.4. $m_{\text{GAR}}/m_{\text{BS}} = 0,3$.

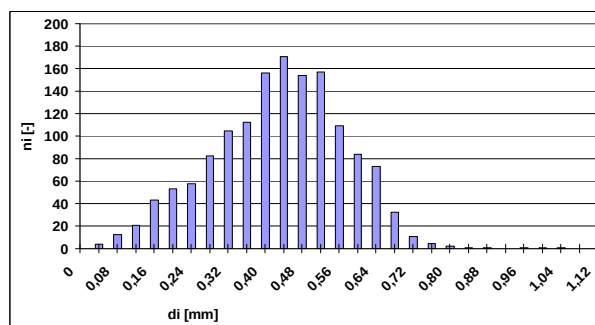


Rys. A.3.11.5. $m_{\text{GAR}}/m_{\text{BS}} = 0,5$.

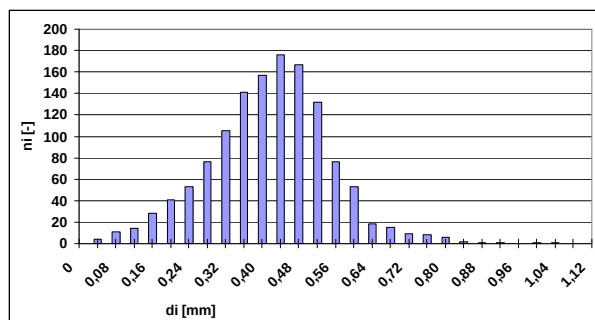
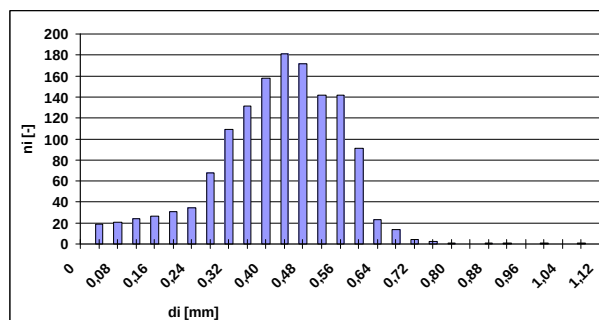
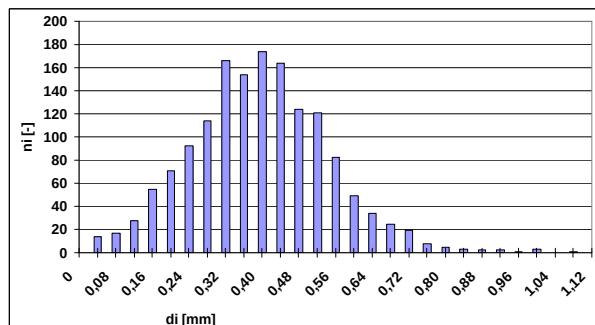
A.3.12. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem gumy arabskiej. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.



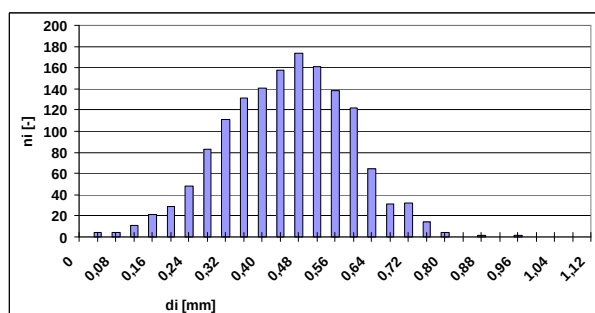
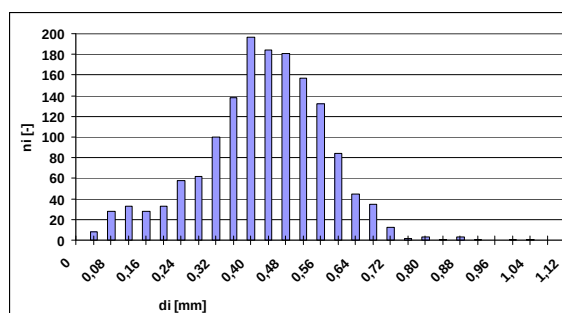
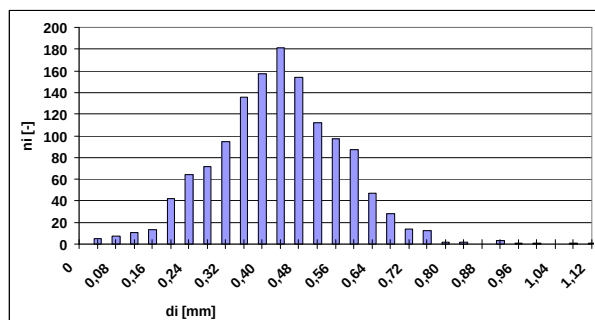
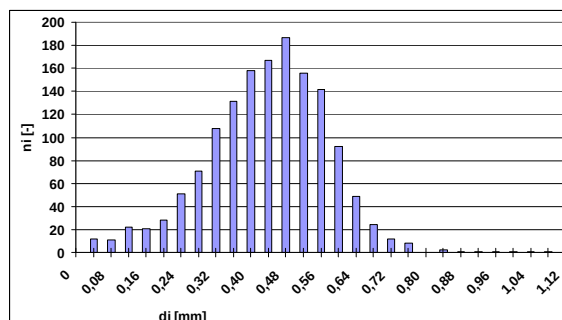
Rys. A.3.12.1. $m_{\text{GAR}}/m_{\text{BM}} = 0,05$.

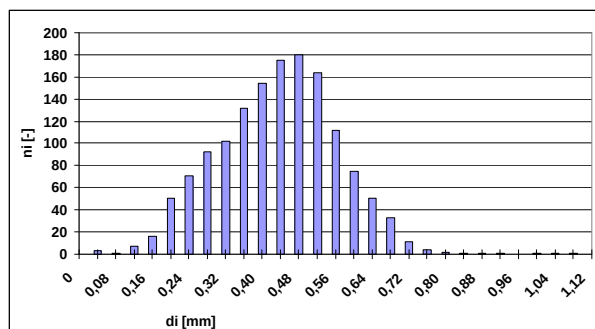
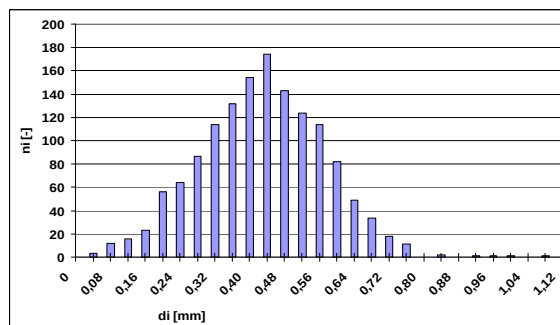


Rys. A.3.12.2. $m_{\text{GAR}}/m_{\text{BM}} = 0,1$.

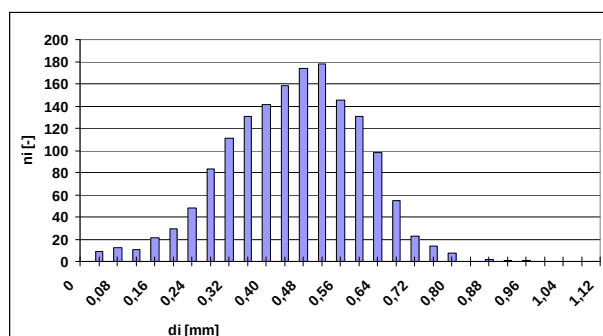
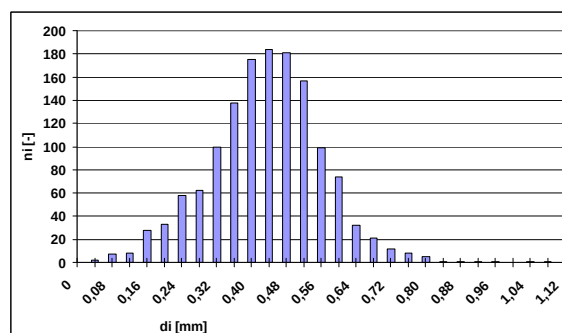
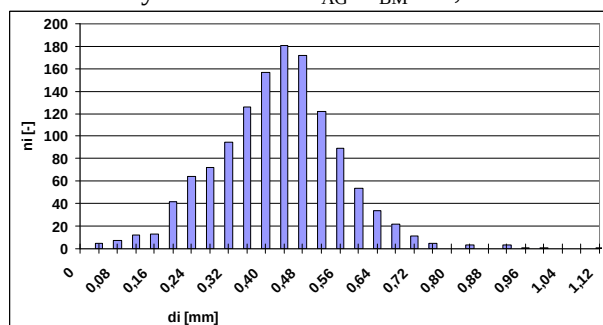
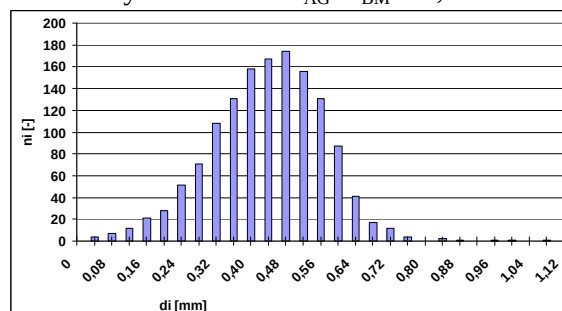
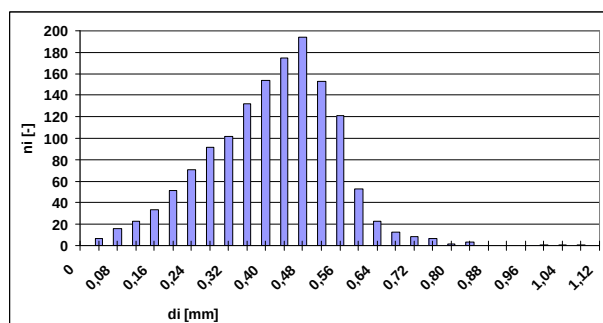
Rys. A.3.12.3. $m_{GAR}/m_{BM} = 0,15$.Rys. A.3.12.4. $m_{GAR}/m_{BM} = 0,03$.Rys. A.3.12.5. $m_{GAR}/m_{BM} = 0,5$.

A.3.13. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem agaru. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

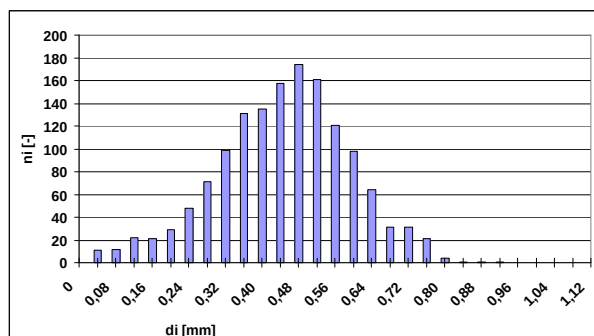
Rys. A.3.13.1. $m_{AG}/m_{BS} = 0,05$.Rys. A.3.13.2. $m_{AG}/m_{BS} = 0,15$.Rys. A.3.13.3. $m_{AG}/m_{BS} = 0,2$.Rys. A.3.13.4. $m_{AG}/m_{BS} = 0,25$.

Rys. A.3.13.5. $m_{AG}/m_{BS} = 0,35$.Rys. A.3.13.6. $m_{AG}/m_{BS} = 0,5$.

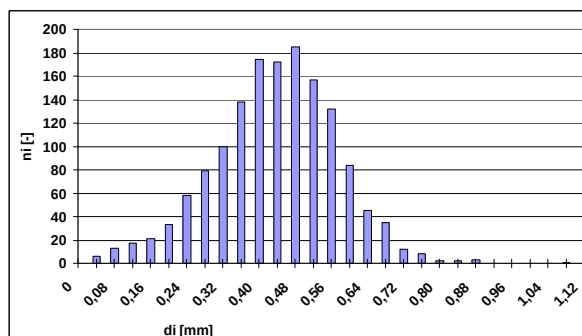
A.3.14. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem agaru. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

Rys. A.3.14.1. $m_{AG}/m_{BM} = 0,05$.Rys. A.3.14.2. $m_{AG}/m_{BM} = 0,15$.Rys. A.3.14.3. $m_{AG}/m_{BM} = 0,2$.Rys. A.3.14.4. $m_{AG}/m_{BM} = 0,25$.Rys. A.3.14.5. $m_{AG}/m_{BM} = 0,35$.

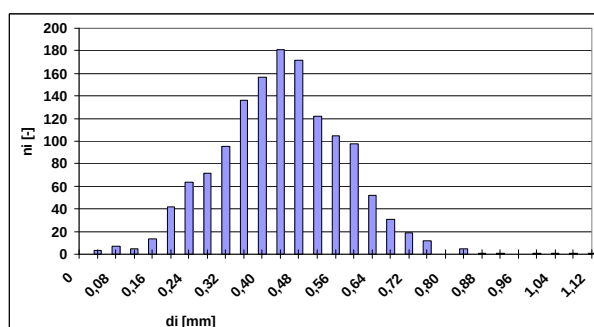
A.3.15. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem karagenu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



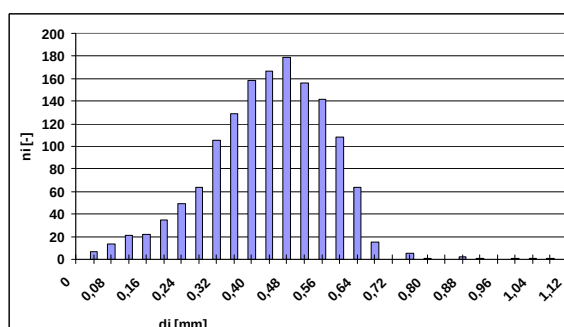
Rys. A.3.15.1. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BS}} = 0,05$.



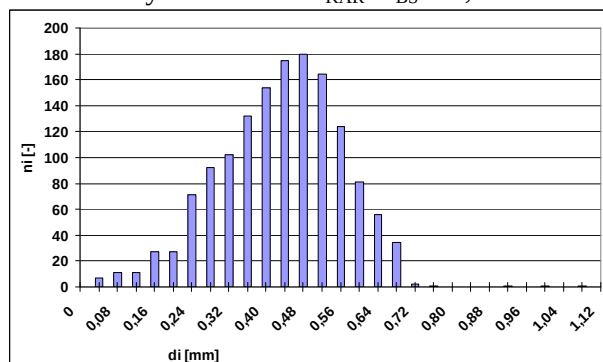
Rys. A.3.15.2. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BS}} = 0,15$.



Rys. A.3.15.3. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BS}} = 0,2$.

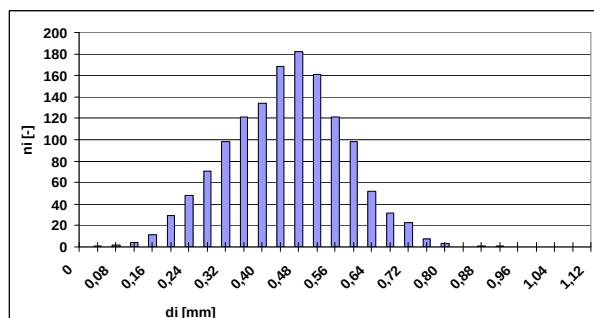


Rys. A.3.15.4. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BS}} = 0,25$.

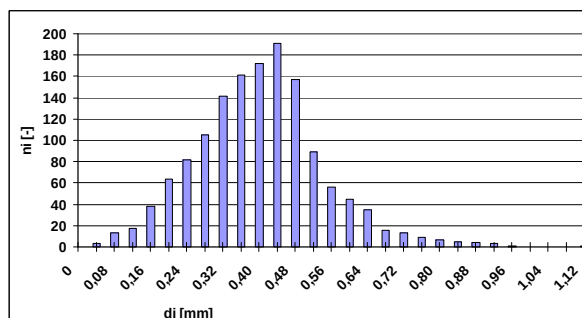


Rys. A.3.15.5. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BS}} = 0,35$.

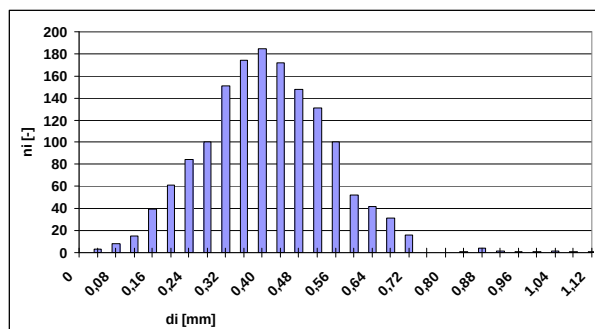
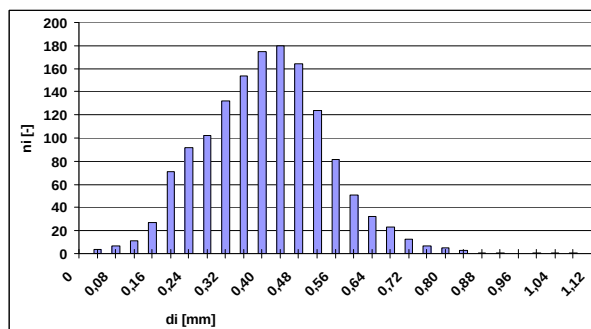
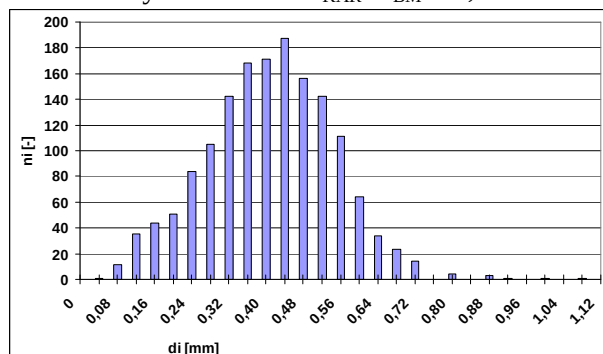
A.3.16. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem karagenu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.



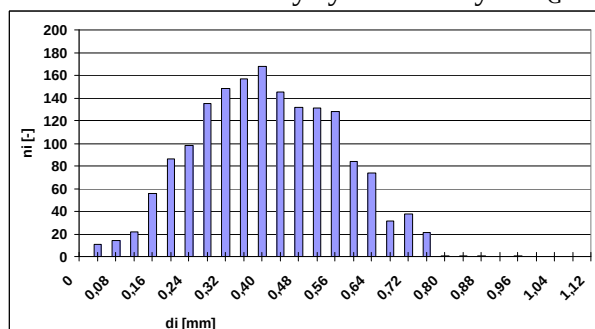
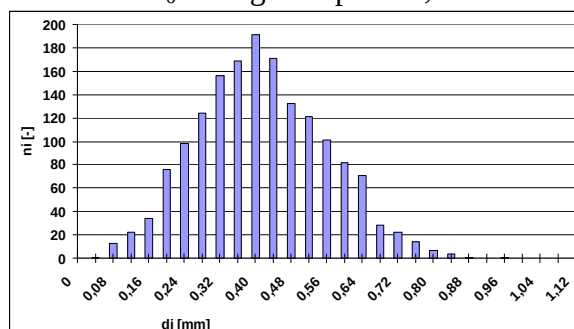
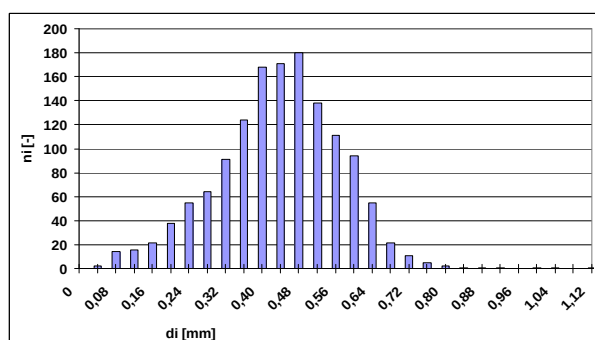
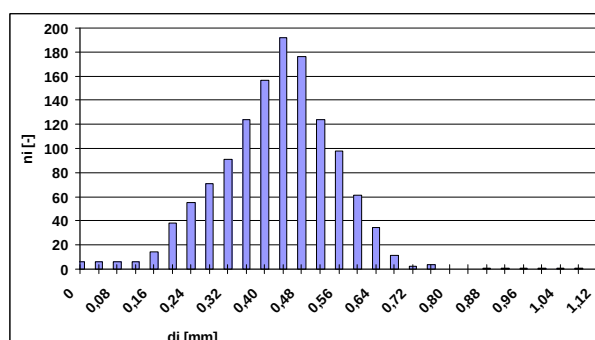
Rys. A.3.16.1. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BM}} = 0,05$.



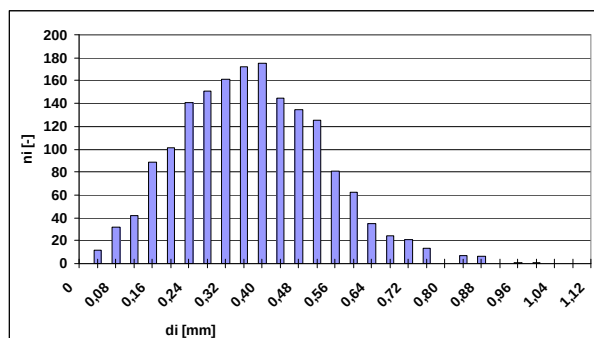
Rys. A.3.16.2. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BM}} = 0,15$.

Rys. A.3.16.3. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BM}} = 0,2$.Rys. A.3.16.4. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BM}} = 0,25$.Rys. A.3.16.5. $m_{\text{KAR}}/m_{\text{BM}} = 0,35$.

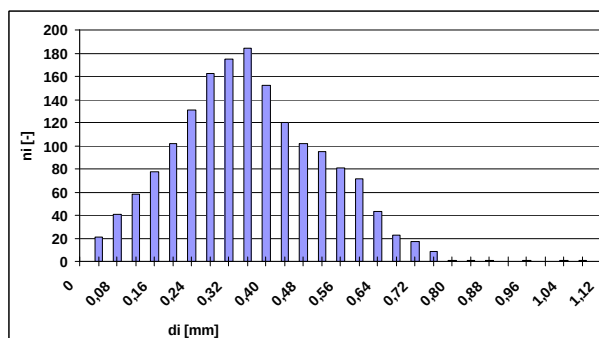
A.3.17. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem cytrynianu trietylu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.

Rys. A.3.17.1. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BS}} = 0,05$.Rys. A.3.17.2. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BS}} = 0,25$.Rys. A.3.17.3. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BS}} = 0,3$.Rys. A.3.17.4. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BS}} = 0,5$.

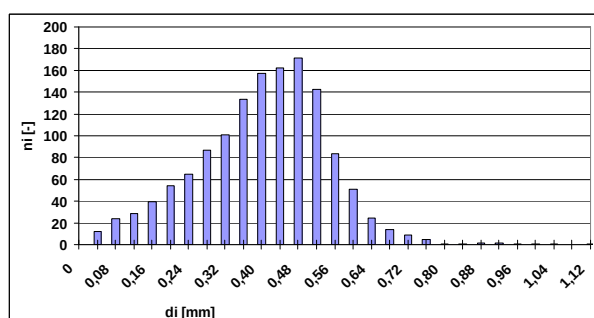
A.3.18. Rozkład wielkości pęcherzy w roztworach białek mlecznych z dodatkiem cytrynianu trietylu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.



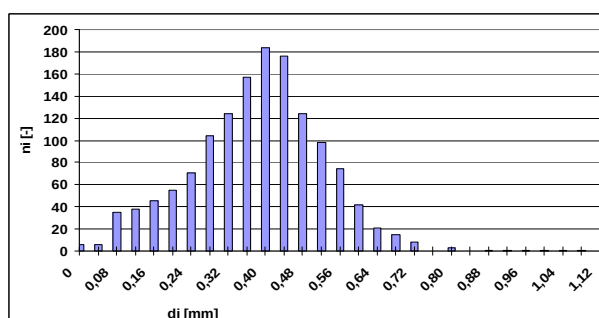
Rys. A.3.18.1. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BM}} = 0,05$.



Rys. A.3.18.2. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BM}} = 0,25$.

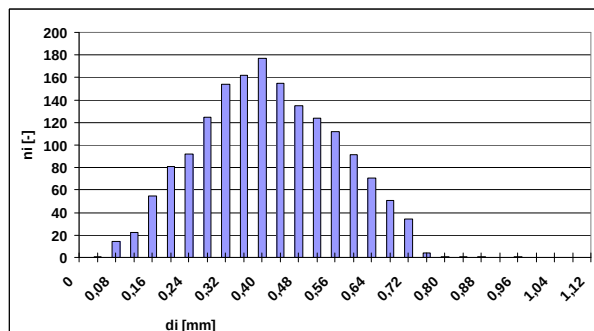


Rys. A.3.18.3. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BM}} = 0,3$.

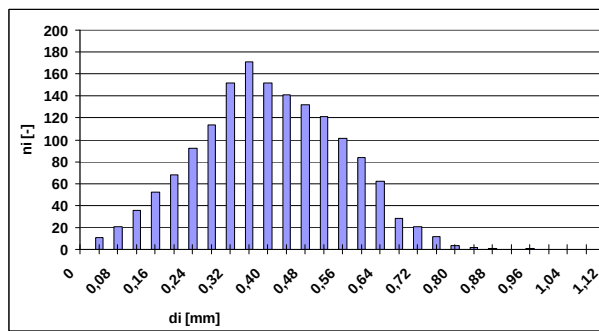


Rys. A.3.18.4. $m_{\text{CTE}}/m_{\text{BM}} = 0,5$.

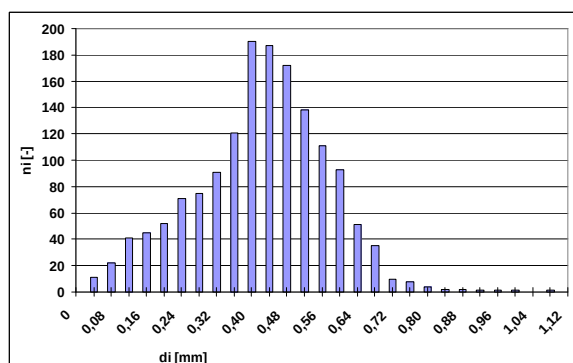
A.3.19. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem węglanu sodu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



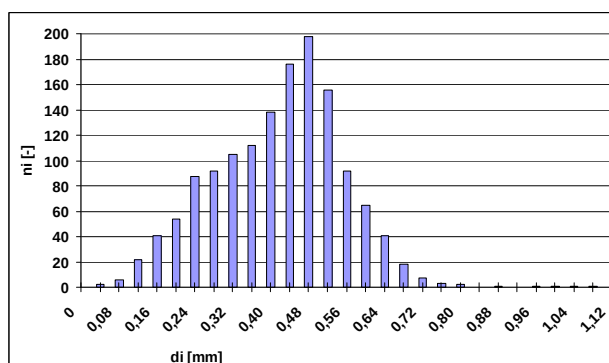
Rys. A.3.19.1. $m_{\text{WS}}/m_{\text{BS}} = 0,05$.



Rys. A.3.19.2. $m_{\text{WS}}/m_{\text{BS}} = 0,25$.

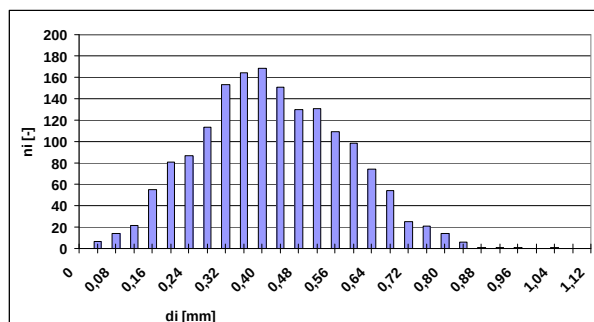


Rys. A.3.19.3. $m_{\text{WS}}/m_{\text{BS}} = 0,5$.

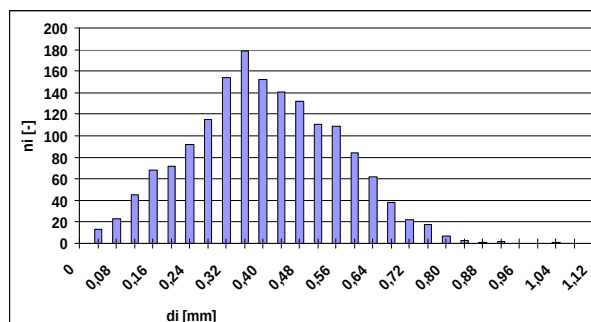


Rys. A.3.19.4. $m_{\text{WS}}/m_{\text{BS}} = 0,7$.

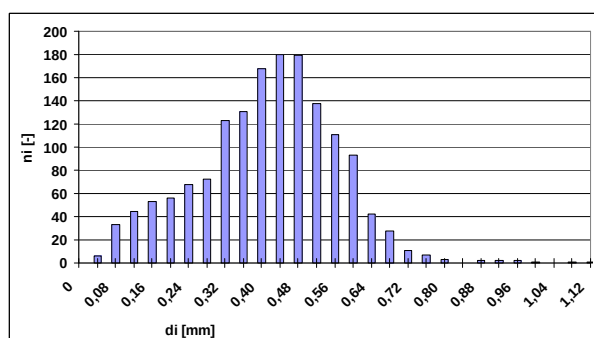
A.3.20. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem węglanu sodu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.



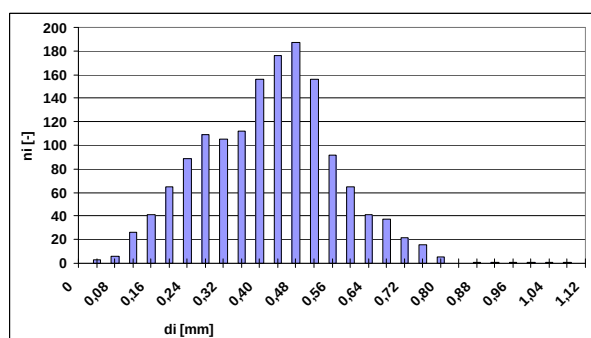
Rys. A.3.20.1. $m_{WS}/m_{BM} = 0,05$.



Rys. A.3.20.2. $m_{WS}/m_{BM} = 0,25$.

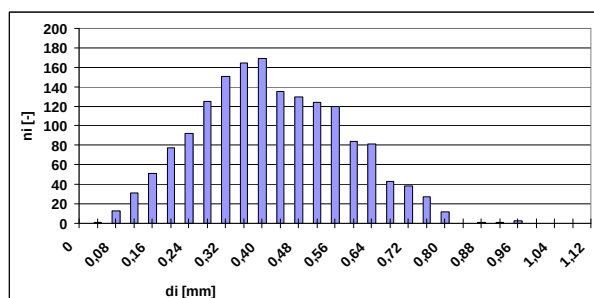


Rys. A.3.20.3. $m_{WS}/m_{BM} = 0,5$.

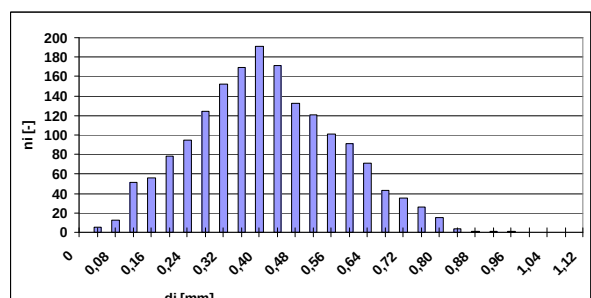


Rys. A.3.20.4. $m_{WS}/m_{BM} = 0,7$.

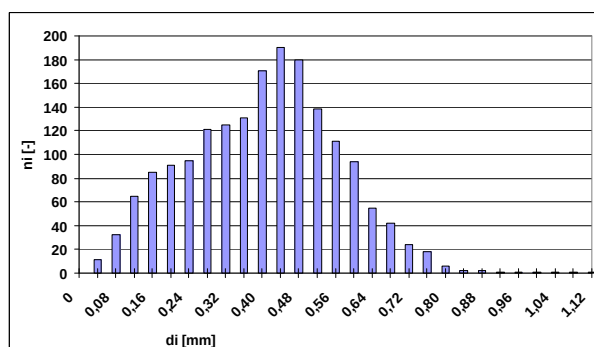
A.3.21. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



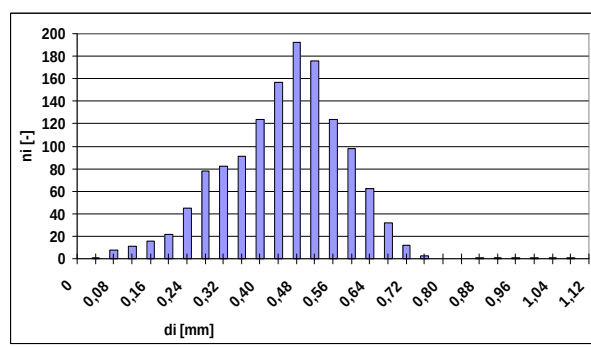
Rys. A.3.21.1. $m_{CMC}/m_{BS} = 0,05$.



Rys. A.3.21.2. $m_{CMC}/m_{BS} = 0,25$.

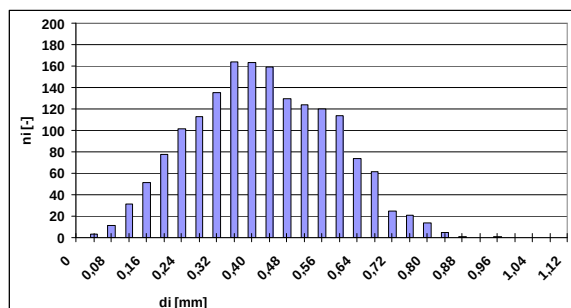


Rys. A.3.21.3. $m_{CMC}/m_{BS} = 0,5$.

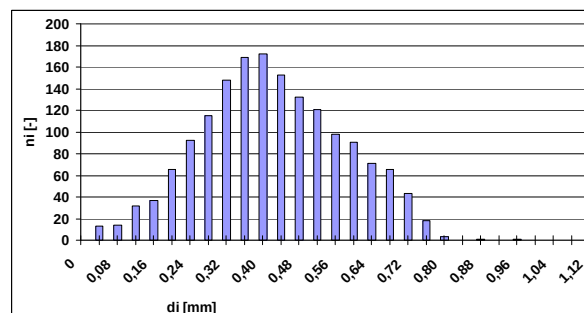


Rys. A.3.21.4. $m_{CMC}/m_{BS} = 0,7$.

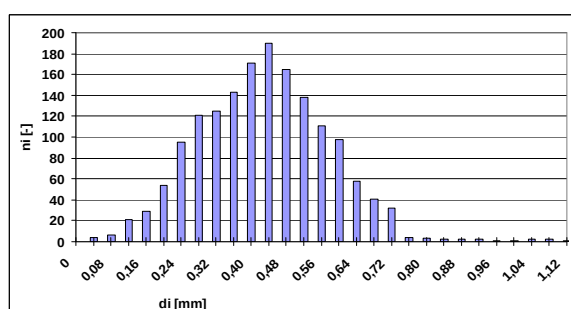
A.3.22. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.



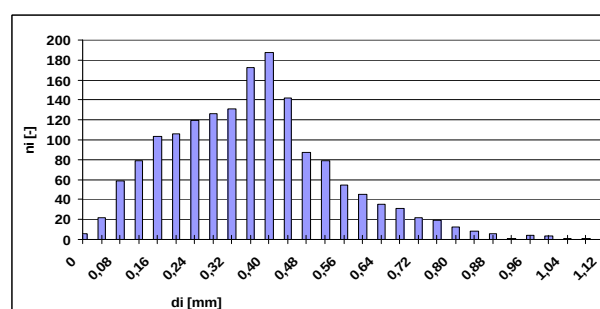
Rys. A.3.22.1. $m_{\text{CMC}}/m_{\text{BM}} = 0,05$.



Rys. A.3.22.2. $m_{\text{CMC}}/m_{\text{BM}} = 0,25$.

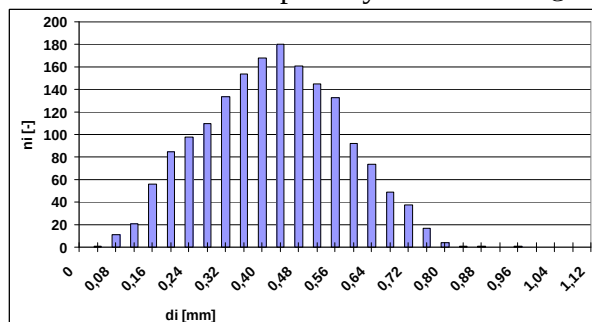


Rys. A.3.22.3. $m_{\text{CMC}}/m_{\text{BM}} = 0,5$.

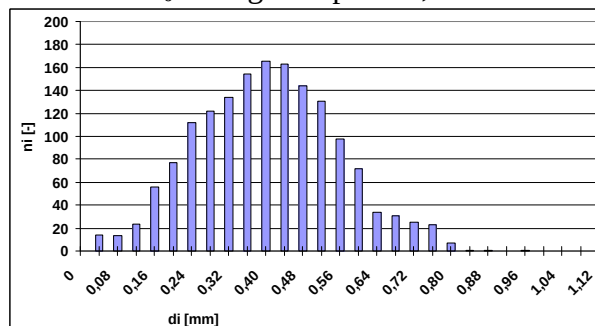


Rys. A.3.22.4. $m_{\text{CMC}}/m_{\text{BM}} = 0,7$.

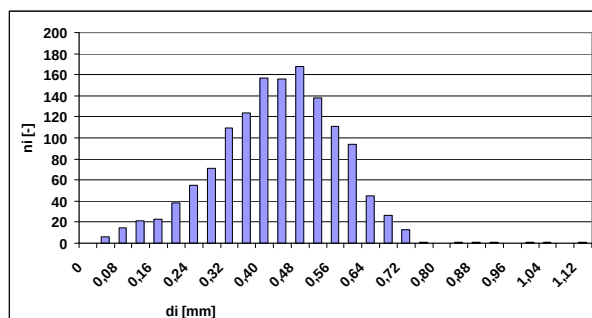
A.3.23. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem palmitynianu sodu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



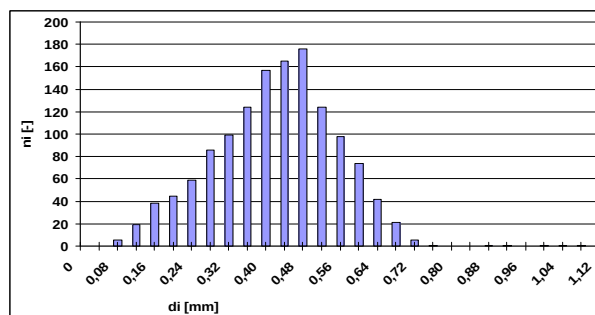
Rys. A.3.23.1. $m_{\text{PS}}/m_{\text{BS}} = 0,05$.



Rys. A.3.23.2. $m_{\text{PS}}/m_{\text{BS}} = 0,25$.

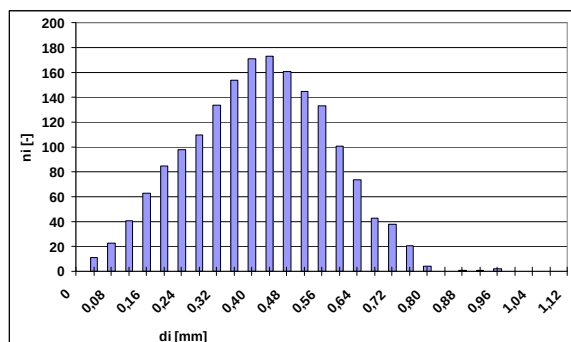


Rys. A.3.23.3. $m_{\text{PS}}/m_{\text{BS}} = 0,5$.

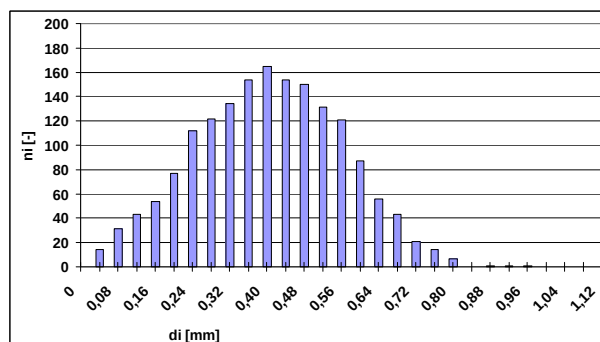


Rys. A.3.23.4. $m_{\text{PS}}/m_{\text{BS}} = 0,7$.

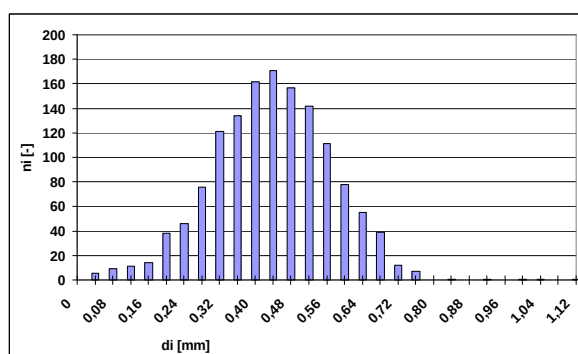
A.3.24. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem palmitynianu sodu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.



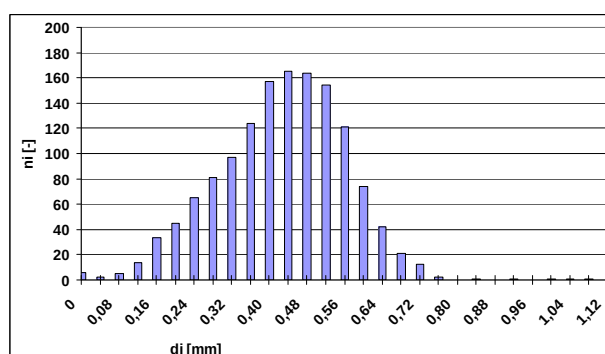
Rys. A.3.24.1. $m_{PS}/m_{BM} = 0,05$.



Rys. A.3.24.2. $m_{PS}/m_{BM} = 0,25$.

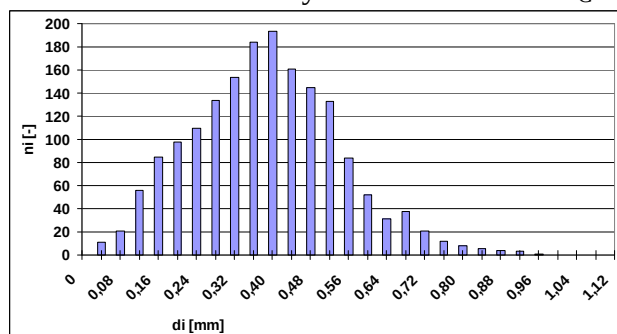


Rys. A.3.24.3. $m_{PS}/m_{BM} = 0,5$.

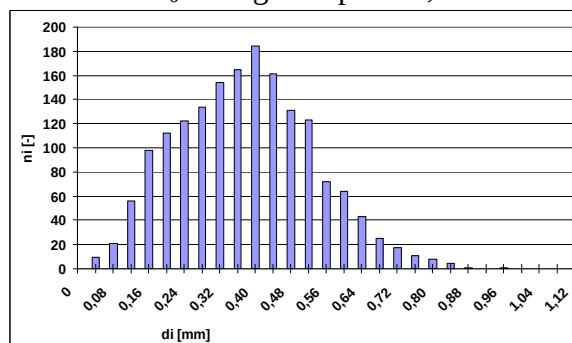


Rys. A.3.24.4. $m_{PS}/m_{BM} = 0,7$.

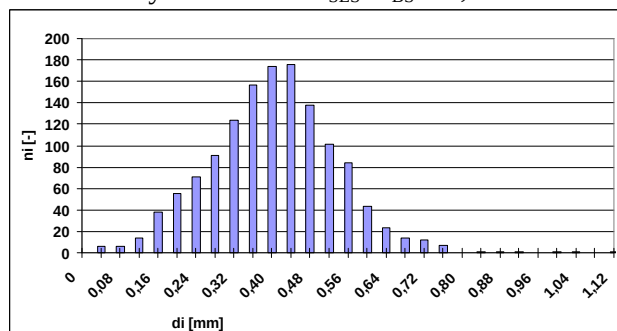
A.3.25. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek serwatkowych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,8$.



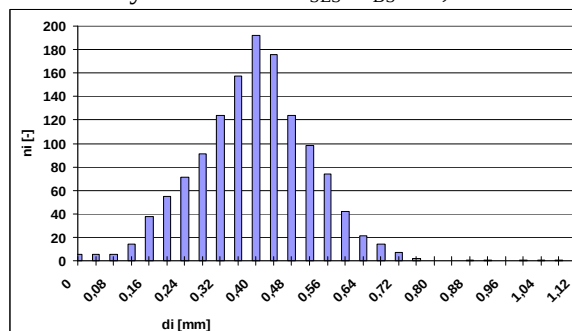
Rys. A.3.25.1. $m_{SLS}/m_{BS} = 0,05$.



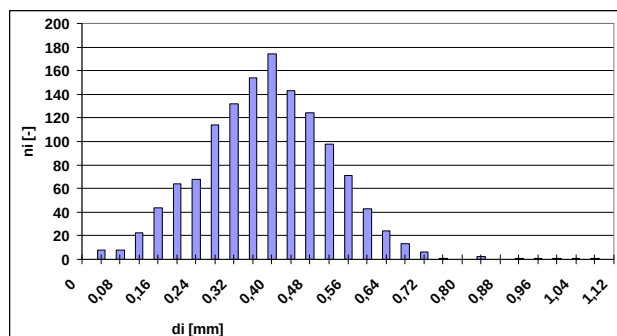
Rys. A.3.25.2. $m_{SLS}/m_{BS} = 0,08$.



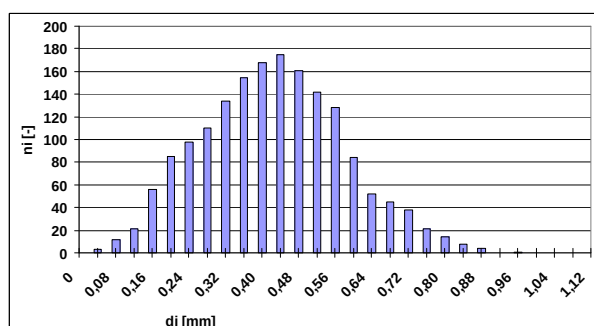
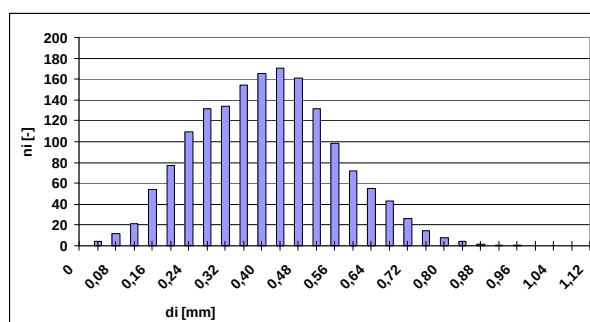
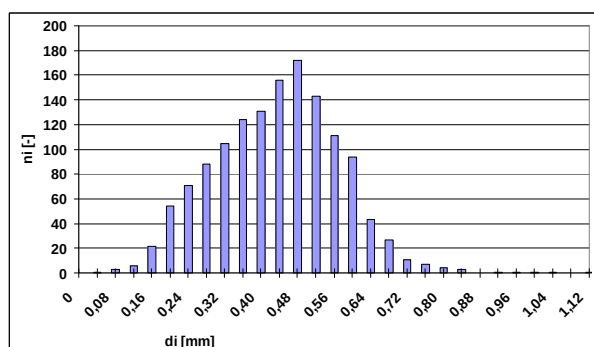
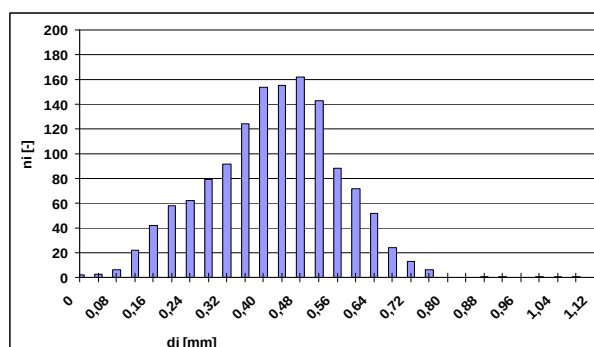
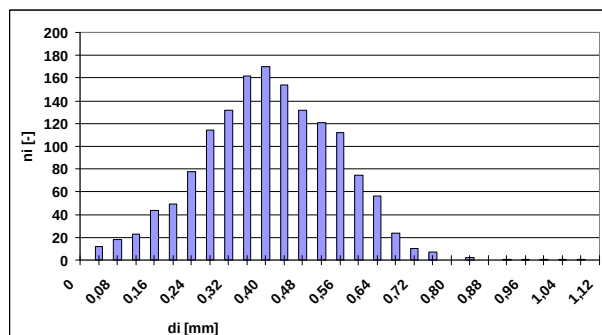
Rys. A.3.25.3. $m_{SLS}/m_{BS} = 0,1$.



Rys. A.3.25.4. $m_{SLS}/m_{BS} = 0,15$.

Rys. A.3.25.5. $m_{\text{SLS}}/m_{\text{BS}} = 0,2$.

A.3.26. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza w roztworach białek mlecznych z dodatkiem laurylosulfonianu sodu. $u_G = 0,0127 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. $C_0 = 26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{pH} = 5,6$.

Rys. A.3.26.1. $m_{\text{SLS}}/m_{\text{BM}} = 0,05$.Rys. A.3.26.2. $m_{\text{SLS}}/m_{\text{BM}} = 0,08$.Rys. A.3.26.3. $m_{\text{SLS}}/m_{\text{BM}} = 0,1$.Rys. A.3.26.4. $m_{\text{SLS}}/m_{\text{BM}} = 0,15$.Rys. A.3.26.5. $m_{\text{SLS}}/m_{\text{BM}} = 0,2$.