

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA  
E DOS MATERIAIS - PPGEMM

TRATAMENTO PRIMÁRIO DE UM EFLUENTE CONTENDO  
PROTEÍNAS DE SOJA POR FLOTAÇÃO POR  
AR DISSOLVIDO E SEDIMENTAÇÃO

POR

IVO ANDRÉ HOMRICH SCHNEIDER

Engenheiro de Minas

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral do  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos  
Materiais (PPGEMM).

Porto Alegre

1991

TRATAMENTO PRIMARIO DE UM EFLUENTE CONTENDO  
PROTEÍNAS DE SOJA POR FLOTAÇÃO POR  
AR DISSOLVIDO E SEDIMENTAÇÃO

DISSERTAÇÃO

Apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Area de Concentração: Metalurgia Extrativa

por

IVO ANDRÉ HOMRICH SCHNEIDER

1991

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Metalurgia Extrativa, em 03 de Maio de 1991 pelo Orientador e Banca Examinadora composta por:

Orientador: Jorge Rubio - Ph.D.

Prof. Dept<sup>o</sup>. de Engenharia de Minas, UFRGS.

Prof. PPGEMM, UFRGS.

Banca Examinadora:

Gaspar Gonzalez Maldonado, Ph.D.

CENPES, PETROBRAS.

Sérgio de Luca, Ph.D.

Prof. do IPH, UFRGS.

Maria Luíza Vaz Dias de Souza, M.Sc.

Prof<sup>a</sup>. Dept<sup>o</sup>. de Engenharia de Minas, UFRGS.

Renê Lúcio Rech, M.Sc.

Prof. Dept<sup>o</sup>. de Engenharia de Química, UFRGS.

Engenheiro da SAMRIG.

Coordenador do PPGEMM

Prof. Dr. Ildon Guilherme Borchardt

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas e instituições que, na forma de orientação, auxílio, compreensão e estímulo, foram fundamentais na realização desta dissertação.

- Ao Professor Jorge Rubio pela orientação, paciência e dedicação como amigo, orientador e professor universitário.

- A SAMRIG pelo apoio financeiro. Ao Supervisor de Processo Carlos Raupp e aos Engenheiros Adilson Soares, Vicente Manera Neto e Renê Lúcio Rech pela disponibilidade à troca de informações e interesse pelo trabalho.

- A Márcia Machado, Tanísia Vilarino e Solange Amaral pela ajuda e participação na parte experimental.

- A Adriana Benitez Lopes pela confecção dos desenhos.

- Ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA) pelas análises realizadas.

- Aos colegas, professores e funcionários do Laboratório de Tecnologia Mineral pelo companheirismo e ambiente de trabalho.

- Aos meus pais Anita e Ivo Alberto, à minha noiva Estela e aos meus avós Ingeborg C. Homrich (Oma) e Oscar Maximiliano Homrich (Opa) pela compreensão e estímulo para a realização desta dissertação.

Ao meu avô,  
Oscar Maximiliano Homrich  
(1908-1990).

## SUMÁRIO

RESUMO. ....	i
ABSTRACT. ....	ii
LISTA DE FIGURAS. ....	iii
LISTA DE TABELAS. ....	vi
1. INTRODUÇÃO. ....	1
1.1. A estação de tratamento de efluentes da SAMRIG. ....	1
1.2. O problema de pesquisa e seus objetivos. ....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. ....	5
2.1. Proteínas de soja. ....	5
2.1.1. Estrutura molecular. ....	5
2.1.2. Classificação. ....	6
2.1.3. Solubilidade. ....	8
2.1.4. Processos industriais de concentração. ....	9
2.1.5. Efluente dos processos de concentração. ....	10
2.2. Desestabilização de sistemas coloidais. ....	11
2.2.1. A dupla camada elétrica e a teoria DLVO. ....	12
2.2.2. Efeito estérico. ....	16
2.2.3. Desestabilização com eletrólitos inorgânicos. ....	17
2.2.4. Desestabilização com polímeros. ....	18
2.2.5. Desestabilização com tensoativos. ....	22
2.2.6. Desestabilização por aglomeração esférica. ..	23
2.2.7. Efeito das condições hidrodinâmicas. ....	23
2.3. Separação sólido-líquido por sedimentação. ....	25
2.3.1. Equipamentos. ....	25
2.3.2. Regimes de sedimentação. ....	27
2.3.3. Dimensionamento. ....	30
2.4. Separação sólido-líquido por FAD. ....	34
2.4.1. Dissolução do ar. ....	35
2.4.2. Redução da pressão. ....	38
2.4.3. Adesão bolha-partícula. ....	40
2.4.4. Remoção da espuma. ....	42
2.4.5. Dimensionamento. ....	42

2.5.	Flotação de proteínas. ....	44
2.5.1.	Propriedades interfaciais das proteínas. ....	44
2.5.2.	Microflotação. ....	47
2.5.3.	"Foam-flotation". ....	48
3.	EXPERIMENTAL. ....	50
3.1.	Materiais. ....	50
3.1.1.	Efluentes. ....	50
3.1.2.	Reagentes. ....	51
3.1.3.	Equipamentos. ....	52
3.2.	Métodos ....	55
3.2.1.	Análises. ....	55
3.2.2.	Caracterização físico-química. ....	55
3.2.3.	Desestabilização das proteínas. ....	57
3.2.4.	Ensaio de FAD e sedimentação em laboratório. ....	58
3.2.5.	Determinação da eficiência do saturador. ....	59
3.2.6.	Monitoramento da unidade industrial. ....	61
3.2.7.	Estudo comparativo entre os processos FAD e sedimentação em planta industrial. ....	62
3.2.8.	Estudo de circuitos alternativos. ....	62
3.3.	Parâmetros de avaliação. ....	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO. ....	65
4.1.	Caracterização do efluente. ....	65
4.2.	Desestabilização das proteínas do efluente. ....	69
4.2.1.	Coagulação. ....	70
4.2.2.	Floculação. ....	71
4.2.3.	Sensitização. ....	71
4.3.	Estudos de FAD e sedimentação em laboratório. ....	77
4.3.1.	Efeito das variáveis físico-químicas. ....	77
4.3.2.	Efeito das variáveis físicas. ....	80
4.3.3.	Efeito da adição do efluente da saboaria. ...	82
4.3.4.	Estabelecimento de padrões de referência. ...	86
4.3.5.	Análise comparativa entre os processos. ....	87

4.4.	Estudos de FAD e sedimentação em planta industrial.	90
4.4.1.	Determinação da eficiência do saturador. ...	90
4.4.2.	Condições de operação. ....	92
4.4.3.	Análise comparativa entre os processos. ....	95
4.5.	Estudo de circuitos alternativos. ....	97
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS. ....	103
5.1.	Mecanismo de adesão microbolha-partícula. ....	103
5.2.	Processo FAD em planta industrial. ....	105
5.3.	Processo de sedimentação em planta industrial. ...	107
6.	CONCLUSÕES. ....	108
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS. ....	110
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	111



## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e otimizar o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) e o processo de sedimentação aplicados na remoção das proteínas de soja suspensas no efluente da fábrica de proteínas isoladas da SAMRIG. Foram realizados estudos de caracterização do efluente, desestabilização das proteínas do efluente, FAD e sedimentação em laboratório, FAD e sedimentação em planta industrial e balanços de massa de circuitos alternativos. As proteínas de soja presentes como uma suspensão coloidal no efluente industrial apresentam-se dispersas pela ação mecanismo eletrostático e do mecanismo de estabilização estérica. A desestabilização das proteínas presentes no efluente e a agregação em flocos de alta qualidade pode ser realizada eficientemente através da adição de 200 a 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , ajuste do pH para 4,5 (ponto isoelétrico) e adição de 2 a 3 mg/l de polímero (poliacrilamida aniônica de alto peso molecular). Estudos de laboratório mostram que, nestas condições, os processos FAD e sedimentação são efetivos na separação sólido-líquido das proteínas. Em planta industrial, o processo de sedimentação apresenta melhores resultados de eficiência que a FAD. Este fato é decorrente da maior sensibilidade do processo FAD às condições físico-químicas do sistema. A eficiência do processo FAD está vinculada à resistência mecânica e hidrofobicidade superficial dos flocos de proteínas. Os resultados obtidos são discutidos em termos interfaciais, cinéticos e parâmetros operacionais envolvidos.

## ABSTRACT

The aim of this work is to characterize and improve the dissolved air flotation (DAF) and settling processes applied to the removal of the proteins present as a suspension in the effluent from isolate soybean proteins factory of SAMRIG. This work involved studies of effluent characterization, proteins desestabilization, dissolved air flotation and settling at lab scale, dissolved air flotation and settling at industrial plant and mass balances of alternatives circuits. Soybean proteins present as a colloidal suspension in the effluent are dispersed by the electrostatic and steric stabilization mechanisms. The desestabilization and aggregation of the proteins on flocs of high quality can be promoted by 200 to 300 mg/l of  $\text{FeCl}_3$ , adjust the pH to 4,5 (isoelectric point) and addition of 2 or 3 mg/l of polymer (anionic polyacrylamide of high molecular weight). Studies at lab scale show that solid-liquid separation in this condition is possible by DAF and settling. At industrial plant, the settling process shows better efficiency than DAF. This happen because DAF process is more sensible to physical-chemical properties of the system. Hydrophobicity and mechanical resistance of the flocs are the key properties for the DAF process. The results are discussed in terms of interfacial, kinetic and operational parameters involved.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estação de tratamento de efluentes da SAMRIG. ....	2
Figura 2 - Modelo da dupla camada elétrica. ....	13
Figura 3 - Energia total de interação em função da distância interparticular. ....	15
Figura 4 - Clarificador ou espessador com base circular. ....	26
Figura 5 - Decantador de lamelas. ....	26
Figura 6 - Regimes de sedimentação. ....	29
Figura 7 - Teste de proveta em laboratório com a construção de Oltmann e de Talmage e Fitch. ....	33
Figura 8 - Modelo esquemático do processo de flotação por ar dissolvido (FAD). ....	35
Figura 9 - Unidade de FAD em escala de laboratório do PPGEMM-UFRGS. ....	54
Figura 10 - Unidade de tratamento primário do efluente da SAMRIG. ....	54
Figura 11 - Etapas da medição da eficiência do saturador. ....	60
Figura 12 - Valor teórico, pela Lei de Henry, da massa de ar precipitada por litro de alimentação do saturador em função da pressão e da temperatura. .	60
Figura 13 - Potencial zeta das proteínas de soja do efluente em função do pH. ....	68

Figura 14 - Volume de proteínas de soja sedimentadas no Cone de Imhoff em função do pH. ....	68
Figura 15 - Efeito da concentração de $\text{FeCl}_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na coagulação dos sólidos suspensos do efluente em pH 3,8. ....	73
Figura 16 - Efeito da concentração de $\text{FeCl}_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na coagulação dos sólidos suspensos do efluente em pH 4,5. ....	73
Figura 17 - Efeito da concentração de polímeros na floculação dos sólidos suspensos do efluente em pH 3,8. ....	74
Figura 18 - Efeito da concentração de polímeros na floculação dos sólidos suspensos do efluente em pH 4,5. ....	74
Figura 19 - Efeito da concentração de polímeros na sensitização dos sólidos suspensos do efluente com 300 mg/l de $\text{FeCl}_3$ em pH 3,8. ....	75
Figura 20 - Efeito da concentração de polímeros na sensitização dos sólidos suspensos do efluente com 300 mg/l de $\text{FeCl}_3$ em pH 4,5. ....	75
Figura 21 - Efeito do pH na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ....	78
Figura 22 - Efeito da concentração do polímero A-M13 na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ...	79
Figura 23 - Efeito da concentração do coletor oleato de sódio na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ....	79

Figura 24 - Efeito da razão ar/sólidos na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ....	81
Figura 25 - Efeito do tempo de agitação na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ....	81
Figura 26 - Efeito da adição do efluente da saboaria na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ...	84
Figura 27 - Efeito da concentração do coletor oleato de sódio na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ....	84
Figura 28 - Efeito da concentração de "goma" na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ....	85
Figura 29 - Efeito da concentração de óleo de soja na velocidade de FAD dos flocos de proteínas. ....	85
Figura 30 - Estudo comparativo das velocidades dos processos FAD e sedimentação em função da concentração do polímero A-M13 em laboratório (300 mg/l de FeCl <sub>3</sub> em pH 3,8). ....	88
Figura 31 - Estudo comparativo das velocidades dos processos FAD e sedimentação em função da concentração do polímero A-M13 em laboratório (300 mg/l de FeCl <sub>3</sub> em pH 4,5). ....	88
Figura 32 - Histogramas da eficiência de remoção da DQO e dos sólidos sedimentáveis pelos processos FAD e sedimentação em planta industrial. ....	96
Figura 33 - Simulação de circuitos em laboratório para a remoção das proteínas do efluente. ....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela	I - Principais proteínas presentes na soja, divididas de acordo com seu comportamento na ultracentrifugação. ....	7
Tabela	II - Polímeros floculantes empregados e características. ....	52
Tabela	III - Características do efluente procedente do processo de fabricação de proteínas isoladas após a biodigestão acidogênica. ....	66
Tabela	IV - Características das proteínas de soja suspensas no efluente ....	66
Tabela	V - Resultados de "Testes de Jarros" com diversos polímeros vendidos no comércio. ....	76
Tabela	VI - Resultados de partição líquido-líquido dos flocos de proteínas em diversas concentrações do polímero A-M13. ....	76
Tabela	VII - Estudo comparativo, em laboratório, da eficiência dos processos FAD e sedimentação na clarificação do efluente. ....	86
Tabela	VIII - Área requerida e eficiência esperada na remoção dos sólidos suspensos do efluente com os processos FAD e sedimentação em diversas concentrações de reagentes. ....	89
Tabela	IX - Eficiência do saturador empregado no processo de flotação por ar dissolvido da SAMRIG em função da vazão e da pressão de saturação. ....	91

Tabela	X - Condições de operação do processo FAD empregado no tratamento primário do efluente. ...	92
Tabela	XI - Resultados obtidos durante 5 dias típicos de operação da unidade de tratamento primário do efluente da SAMRIG. ....	94
Tabela	XII - Análise estatística da eficiência dos processos FAD e sedimentação aplicados no tratamento primário do efluente da SAMRIG. ....	95

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a recuperação do meio ambiente tem sido alvo de preocupação dos órgãos governamentais, empresas e da população em geral. O esforço da S.A. Moinhos Riograndenses (SAMRIG) em tratar o seu efluente industrial permitiu que a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, através do PPGEMM, desenvolvesse este trabalho de pesquisa. Introduzindo esta dissertação, segue uma breve descrição da estação de tratamento de efluentes, do problema de pesquisa originado e dos objetivos desta dissertação.

### 1.1. A estação de tratamento de efluentes da SAMRIG

O Rio dos Sinos, componente da bacia hidrográfica do Guaíba, é um dos rios mais castigados pelos dejetos industriais do Estado do Rio Grande do Sul. O fato de banhar a região industrial do Vale dos Sinos, composta pelos Municípios de Estância Velha, Novo Hamburgo, São Leopoldo, Sapucaia do Sul, Esteio e Canoas, o torna alvo de diversos tipos de efluentes industriais. Salientam-se os efluentes da indústria do couro, têxtil, papel, metalúrgica e da soja (TREZZI, 1988).

A SAMRIG é uma Empresa produtora de derivados de soja. Cita-se entre seus principais produtos os seguintes: óleo de soja, margarina, sabão, proteínas concentradas de soja e proteínas isoladas de soja. De acordo com o levantamento do DMA e CORSAN (TREZZI, 1988), a SAMRIG encabeçava a lista das maiores empresas poluidoras do Município de Esteio. Esta Empresa, sozinha, lançava diretamente no Rio dos Sinos uma quantia de efluentes orgânicos equivalente a produzida por uma população de 236 mil habitantes.

Dentre os vários efluentes produzidos no parque industrial da SAMRIG, o proveniente da produção de proteínas isoladas e proteínas concentradas representa 91% da carga orgânica total da Empresa (KRUGER, 1990). A estação de



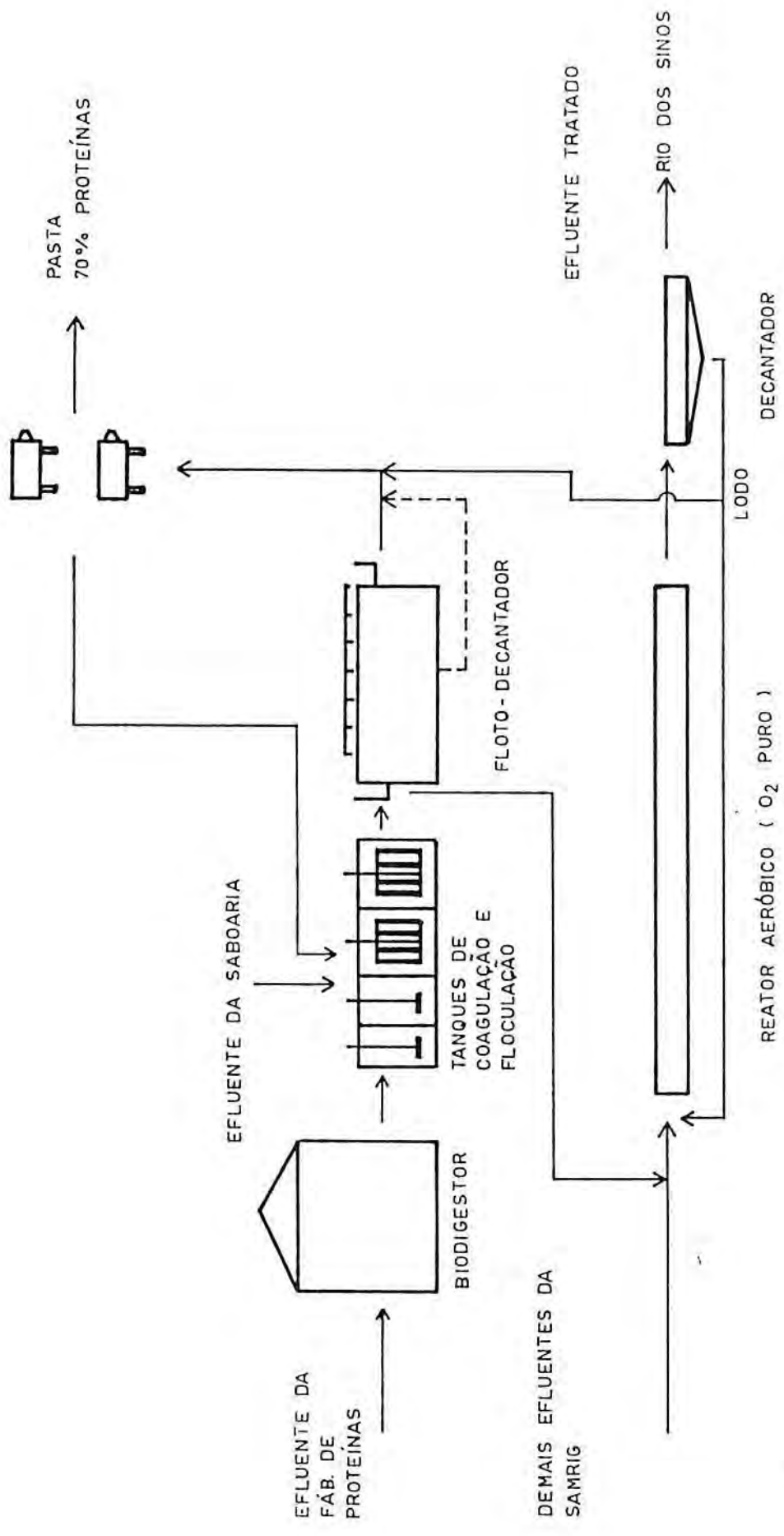


Figura 1 - Estação de tratamento de efluentes da SAMRIG.

tratamento deste efluente, até então implantada, está representada esquematicamente na Figura 1.

O tratamento primário é constituído por um biodigestor acidogênico, tanques de coagulação e floculação e um floto-decantador. O biodigestor acidogênico tem por função a insolubilização de parte das proteínas solúveis do efluente e a pré-digestão da matéria orgânica. Os sólidos suspensos presentes após a biodigestão do efluente, predominantemente proteínas, são agregados e removidos por flotação por ar dissolvido (FAD) ou sedimentação. As proteínas sofrem ainda uma centrifugação para remoção da água. A pasta da centrifugação, com cerca de 70% de proteínas em base seca, é misturada com o farelo tostado de soja e vendida como matéria-prima para a produção de rações para animais. O efluente clarificado no tratamento primário sofre um tratamento secundário em um reator aeróbico, para o consumo da matéria orgânica solúvel. Um decantador secundário remove o resíduo sólido do tratamento secundário. Este lodo, composto essencialmente de biomassa de microorganismos, com cerca de 50% de proteínas em base seca, é misturado com as proteínas recuperadas na floto-decantação antes de alimentarem as centrífugas. O efluente tratado é lançado no Rio dos Sinos.

## 1.2. O problema de pesquisa e seus objetivos

A estação de tratamento do efluente foi implantada recentemente, entrando em operação no começo do ano de 1990. Detalhes de processo ainda não eram totalmente conhecidos e uma série de questões precisavam ser solucionadas. O tratamento primário do efluente, desenvolvido com tecnologia própria da SAMRIG, necessitava ainda um estudo básico e aplicado de modo a otimizar a qualidade do clarificado e a recuperação das proteínas. As principais dificuldades de processo estavam vinculadas à falta de informações sobre os fenômenos interfaciais que regem a eficiência dos processos

de separação sólido-líquido aplicados no sistema em questão, e a literatura não reporta trabalhos específicos sobre o tratamento de efluentes contendo proteínas de soja.

Este trabalho de pesquisa procurou caracterizar e otimizar o processo de flotação por ar dissolvido e o processo de sedimentação aplicados na remoção das proteínas de soja suspensas no efluente proveniente da fábrica de proteínas isoladas. De forma mais específica, envolveu estudos distintos que permitiram a caracterização das propriedades químicas, físicas e físico-químicas do efluente; o estabelecimento dos melhores reagentes, concentrações e condições para a desestabilização das proteínas suspensas no efluente; a caracterização e otimização de parâmetros vinculados aos processos FAD e sedimentação aplicados na separação sólido-líquido das proteínas em planta industrial; e, entre estes, a escolha do processo de separação sólido-líquido que melhor se adapta às reais condições de operação da SAMRIG. Realizou-se também, de maneira exploratória, um estudo comparativo entre circuitos alternativos que poderiam proporcionar uma melhor clarificação do efluente.

Por fim, justifica-se a realização deste trabalho pela intenção de alcançar os seguintes objetivos:

(a) desenvolvimento de um estudo metodológico aplicado à caracterização de processos de separação sólido-líquido de proteínas, com ênfase em flotação por ar dissolvido;

(b) maior conhecimento das variáveis relevantes no processo de tratamento primário do efluente industrial da SAMRIG;

(c) maior economia no processo de tratamento do efluente, através de uma maior recuperação de proteínas e um abatimento nos custos de energia e reagentes;

(d) redução do impacto ambiental no Rio dos Sinos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma revisão da literatura revelou que não existem trabalhos específicos sobre o tratamento de efluentes da indústria de produção de proteínas de soja. Desta forma, a revisão bibliográfica desta dissertação abrange temas que, por analogia, permitem a caracterização do sistema e dos processos de separação sólido-líquido empregados. Seguem, portanto, os seguintes tópicos: proteínas de soja, desestabilização de sistemas coloidais, separação sólido-líquido por sedimentação, separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido e estudos específicos de flotação de proteínas.

### 2.1. Proteínas de soja

A composição típica dos grãos de soja consiste, basicamente, em 42% proteínas, 20% óleo, 35% carboidratos e 5% cinzas (PEARSON, 1983). A partir desta matéria prima, desenvolveu-se a indústria de fabricação de concentrados e isolados proteicos de soja (WOLF, 1981). A estrutura molecular, classificação das proteínas de soja, propriedades, processos de concentração e as características dos efluentes dos processo de concentração serão a seguir descritos.

#### 2.1.1. Estrutura molecular

As proteínas são macromoléculas orgânicas de grande complexidade e resultantes da combinação de diversos aminoácidos. Os aminoácidos estão interligados através das ligações peptídicas, resultantes da ligação covalente de um grupo amina com um grupo carboxila, com conseqüente liberação de uma molécula de água.

A conformação tridimensional das proteínas, globular ou fibrosa, é dada pela arranjo estrutural promovido pela

estrutura primária, secundária, terciária e quaternária. A estrutura primária diz respeito à seqüência de aminoácidos da macromolécula proteica e a estrutura secundária está relacionada a conformação espacial da trajetória helicoidal, alfa-hélice, descrita pela seqüência de aminoácidos. A estrutura terciária é a característica molecular de uma proteína estabelecida pela distribuição dos radicais dos aminoácidos ao longo de sua alfa-hélice. A estrutura quaternária, que confere a macromolécula o seu formato espacial final, é dada pela atração eletrostática entre grupos ionizados dos radicais, interações hidrofóbicas entre componentes dos polipeptídeos, ligações dissulfeto e pontes de hidrogênio. Muitas proteínas caracterizam-se por terem ligado à sua molécula um composto estranho a sua natureza proteica, denominado grupo prostético. Este grupo pode ser um ácido nucléico, carboidratos ou pigmentos.

Interações do tipo proteína-proteína, proteína-solvente e proteínas-interface estão relacionadas a forças não covalentes do tipo hidrofóbicas, eletrostáticas, estruturais e pontes de hidrogênio. A propensão das proteínas a sujeitarem-se a mudanças em sua conformação é um importante atributo para suas propriedades funcionais, tais como estabilidade em suspensão, gelificação e formação de espumas.

Informações detalhadas sobre a estrutura molecular das proteínas, propriedades, métodos de purificação podem ser encontradas na literatura em livros clássicos de bioquímica como LEHNINGER (1981) e LIGHT (1974) e de modo mais específico para proteínas de soja nas revisões de KINSELLA (1979) e PEARSON (1983).

### 2.1.2. Classificação

As proteínas de soja, extraídas em água, consistem em uma gama de componentes com diferentes pesos moleculares.

Tabela I - Principais proteínas presentes na soja, divididas de acordo com seu comportamento na ultracentrifugação (PEARSON, 1983).

Fração	Porcentagem do total	Componentes conhecidos	Peso Molecular
2S	22	inibidores de tripsina citocromo c	8.000 - 21.500 12.000
7S	37	hemaglutininas lipoxigenases B-amilases globulina 7S	110.000 102.000 61.700 180.000 - 210.000
11S	31	globulina 11S	350.000
15S	11	-	600.000

NAISMITH (1955) e WOLF et al (1959 e 1969) classificaram as proteínas de soja nas frações 2S, 7S, 11S e 15S baseados nos seus coeficientes de sedimentação na ultracentrifugação. A proporção de cada fração está indicada na Tabela I, juntamente com seus principais constituintes.

A fração 2S contribui com 22% do total de proteínas e é constituída por diversos inibidores de tripsina, citocromo c e algumas proteínas não identificadas.

A fração 7S é composta por hemaglutininas, lipoxigenases, B-amilases e a globulina 7S. As lipoxigenases são de um especial significado na indústria alimentícia, uma vez que catalisam a oxidação de ácidos graxos poli-insaturados e podem contribuir com o desenvolvimento de sabores indesejados. A globulina 7S foi caracterizada por ROBERTS & BRIGGS (1965) como uma glicoproteína, onde aproximadamente 5% da macromolécula é composta por carboidratos.

A fração 11S, correspondente a 31% do total, foi isolada e purificada por WOLF & BRIGGS (1959), e é somente constituída pela globulina 11S.

A fração 15S contribui com cerca de 11% do total, mas até agora não foi isolada e caracterizada. Picos indefinidos são freqüentemente observados sedimentando logo após a fração 15S principal e têm sido designados como a fração "maior 15S". O peso molecular da fração 15S parece estar acima de 500.000 com base na sua taxa de sedimentação.

### 2.1.3. Solubilidade

As proteínas de soja são sensíveis a tratamentos físicos, químicos e biológicos que pouco ou nenhum efeito teriam sobre outros componentes dos alimentos. Entre os agentes físicos estão a temperatura, pressão, irradiação, sons (inclusive ondas ultra-sônicas) e forças de superfície; entre os agentes químicos cita-se a concentração de íons hidroxila e oxidrila, outros ânions e cátions, solventes e solutos orgânicos e agentes redutores e oxidantes; e entre os agentes biológicos inclui-se as enzimas e bactérias (MARKLEY, 1950). A ação destes agentes na macromolécula podem resultar em modificações no peso molecular, configuração espacial, atividade biológica e propriedades físico-químicas (MARKLEY, 1950; McNAUGHTON, 1981).

Entre as propriedades físico-químicas, a solubilidade das proteínas em meio aquoso apresenta um especial interesse. A literatura reporta (MARKLEY, 1950; ALTSCHUL, 1958; PEARSON, 1983) que as proteínas de soja apresentam máxima solubilidade entre os pH 1,5 e 2,5 e acima do pH 6,3. A mínima solubilidade das proteínas de soja encontra-se em torno do pH 4,5, ponto isoelétrico (PIE), na faixa entre os pH 3,7 e 5,2. O ponto isoelétrico das proteínas de soja foi medido por diversos autores, entre os quais: SMITH & CIRCLE (1935) PIE em pH 4,2, GRABENBAUER (1981) PIE em pH 4,9, PETENATE (1982) PIE em pH 4,86.

Todavia, a precipitação das proteínas não precisa necessariamente ser realizada em "meio ácido" ou no ponto isoelétrico. Proteínas de soja solúveis em pH neutro podem ser precipitadas através do abaixamento de temperatura (BAU et al., 1978) ou através da adição de sais como, entre outros, NaCl ou CaCl<sub>2</sub> (BAU et al., 1978; PEARSON, 1983).

#### 2.1.4. Processos industriais de concentração

Proteínas de soja concentradas ou isoladas diferem entre si no seu conteúdo de proteínas. As proteínas concentradas possuem, em base seca, no mínimo 70% de proteínas e as isoladas no mínimo 90%. Os fundamentos dos processos de fabricação são descritos por OHREN (1981).

##### Proteínas concentradas

Atualmente, três processos básicos são empregados comercialmente na produção de concentrados proteicos. O primeiro processo utiliza uma solução com 60 a 80% de álcool em água na lixiviação do farelo de soja (isento de óleo). O segundo consiste em tratar o farelo de soja com uma solução aquosa em pH 4,5. O terceiro processo também envolve extração em água a pH 4,5, porém o farelo de soja é aquecido ou tostado para denaturar as proteínas antes da extração dos solúveis.

O objetivo destes processos é imobilizar a maior parte da fração proteica, enquanto que os carboidratos solúveis, proteínas solúveis e outros componentes menores são lixiviados. O resíduo insolúvel, com cerca de 70% de proteínas, pode ou não sofrer uma neutralização e é posteriormente secado.



### Proteínas isoladas

O processo de produção de proteínas de soja isoladas envolve duas etapas. Na primeira, extrai-se as proteínas e carboidratos do farelo em meio aquoso a pH neutro ou básico. Esta etapa separa as proteínas e os carboidratos do resíduo insolúvel. Na segunda etapa, acidifica-se a solução para pH 4,5, promovendo a precipitação das proteínas. O líquido residual constitui o efluente do processo. As proteínas precipitadas sofrem uma etapa de lavagem e poderão ou não ser neutralizadas com álcali antes da secagem. As proteínas isoladas de soja podem sofrer ainda tratamentos químicos, térmicos ou enzimáticos antes da secagem. As Empresas produtoras de isolados proteicos de soja não publicam informações dos processos de fabricação deste produto.

#### **2.1.5. Efluente dos processos de concentração**

O efluente dos processos de produção de concentrados e isolados proteicos contém uma gama de componentes inorgânicos, carboidratos e proteínas que permanecem solúveis no meio aquoso (LAWHOWN et al., 1981). Algumas proteínas insolúveis podem estar presentes devido a ineficiência de processos de separação sólido-líquido empregados.

Acredita-se que as proteínas do efluente sejam, predominantemente, glicoproteínas e proteínas de baixo peso molecular, frações 2S e 7S (RECH & NETO, 1990). Os carboidratos contribuem com mais de 50% dos sólidos do efluente e os principais são hexoses, sucrose, rafinose, estaqueiose e verbascose (PEARSON, 1983). Entre os componentes inorgânicos do efluente estão os lixiviados dos grãos de soja e os adicionados pelo emprego de bases e ácidos para as modificações no pH. Os efluentes dos processos de produção de concentrados ou isolados proteicos

carregam, ainda, agentes modificadores empregados pelas indústrias para diversas funções. A temperatura de descarte do efluente é outra variável importante.

De acordo com informações prestadas por CRANK (1989), o tratamento do efluente das empresas concorrentes da SAMRIG na produção de proteínas isoladas, três no USA e uma na Europa, é realizado através de sistemas de degradação biológica até o consumo total da matéria orgânica. A etapa de recuperação de proteínas do efluente no tratamento primário foi tecnologia desenvolvida pela SAMRIG.

## 2.2. Desestabilização de sistemas coloidais

A ciência dos colóides refere-se a sistemas na qual um ou mais de seus componentes apresenta no mínimo uma dimensão dentro do intervalo de 1 nm a 1  $\mu$ m, e é aplicada, na maioria dos casos, a sistemas contendo macromoléculas ou pequenas partículas (SCHAW, 1970). A ordem de grandeza das frações predominantes das proteínas de soja são de aproximadamente 10 nm, o que classifica este sistema como uma suspensão coloidal (PETENATE, 1982).

A estabilidade dos sistemas coloidais é explicada, em termos, pela conhecida Teoria DLVO e em algumas situações por mecanismos de estabilização estérica. A desestabilização dos sistemas coloidais pode ser realizada através da adição de eletrólitos inorgânicos, polímeros floculantes, tensoativos e óleos. Porém, anteriormente ao desenvolvimento destes assuntos, faz-se necessária a definição de alguns termos que ainda não encontram consenso na literatura. A seguinte nomenclatura será empregada no presente trabalho:

Agregação - Termo geral empregado para a desestabilização de sistemas coloidais.

Coagulação - Agregação devido à compressão ou redução da dupla camada elétrica pela adição de íons inorgânicos. Aplica-se também este termo à desestabilização pela adição de eletrólitos hidrolisáveis, tais como  $Fe^{+3}$  e  $Al^{+3}$ .

Floculação - Agregação das partículas coloidais através do emprego de polímeros.

Sensitização - Agregação de partículas por polímeros aquosolúveis após a adição de eletrólitos inorgânicos.

Agregação com tensoativos - Agregação das partículas coloidais através do emprego de agentes tensoativos.

Aglomeración esférica - Agregação das partículas coloidais através de forças capilares, geralmente através do recobrimento por um óleo não polar.

### 2.2.1. A dupla camada elétrica e a teoria DLVO

As partículas coloidais geralmente apresentam, em meio aquoso, carga superficial, que pode ser originária da ionização de grupos ou sítios superficiais, imperfeição da estrutura cristalina da superfície do sólido e/ou adsorção específica de íons. O potencial superficial dos colóides, a distribuição de íons em solução e os efeitos térmicos levam a formação da dupla camada elétrica.

A dupla camada elétrica é modelada com sendo composta por duas regiões separadas pelo Plano de Stern (PS). A camada interna é conhecida como Camada de Stern e a camada externa como de Gouy-Chapman ou "camada difusa". Como a eletroneutralidade tem que ser obtida, o somatório da carga da partícula com as cargas desenvolvidas no plano de Stern e na camada difusa tem que ser nulo.

$$\sigma_o + \sigma_m + \sigma_d = 0 \quad (1)$$

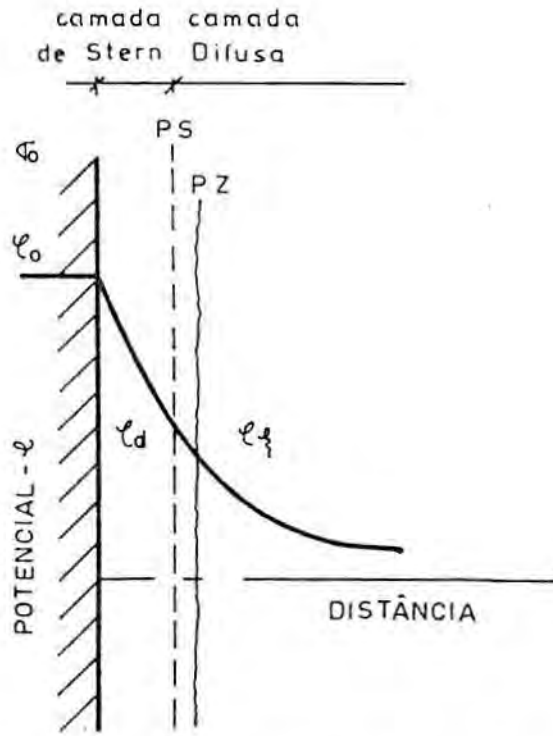
onde:

$\sigma_o$  - carga superficial

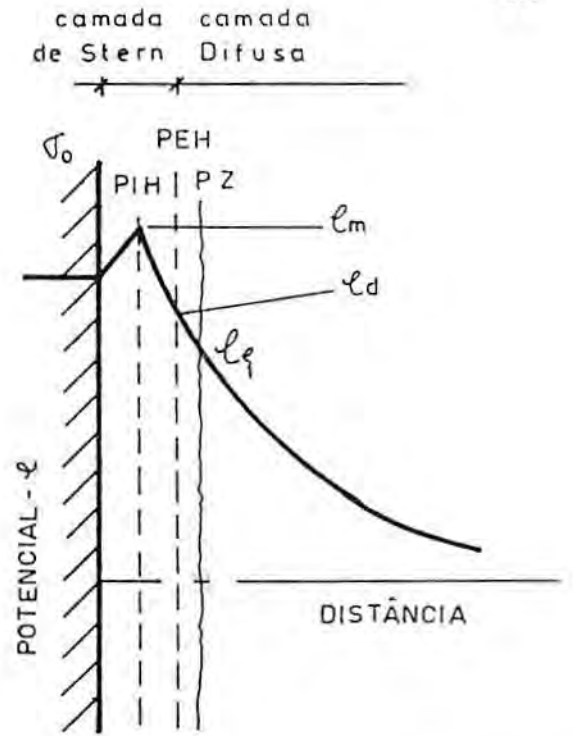
$\sigma_m$  - carga desenvolvida no plano de Stern

$\sigma_d$  - carga desenvolvida na camada difusa

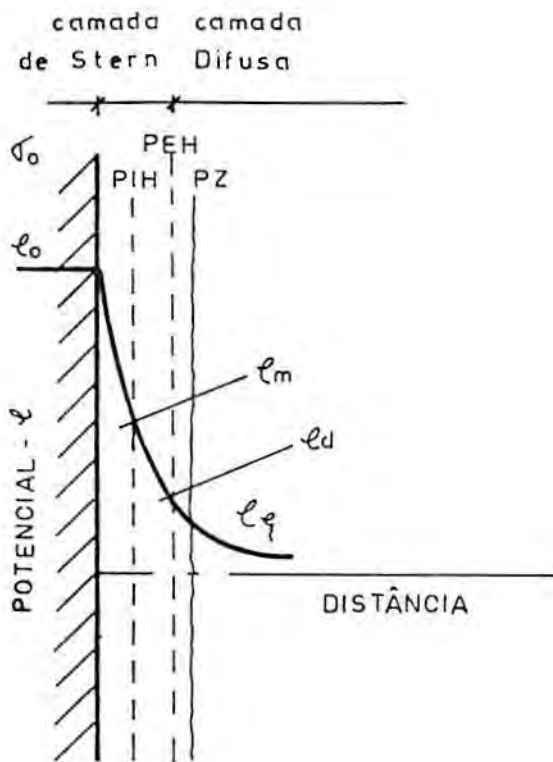
A Figura 2 apresenta as possíveis situações no modelo da dupla camada elétrica. Na ausência de íons que se adsorvem especificamente (caso a), o potencial elétrico do



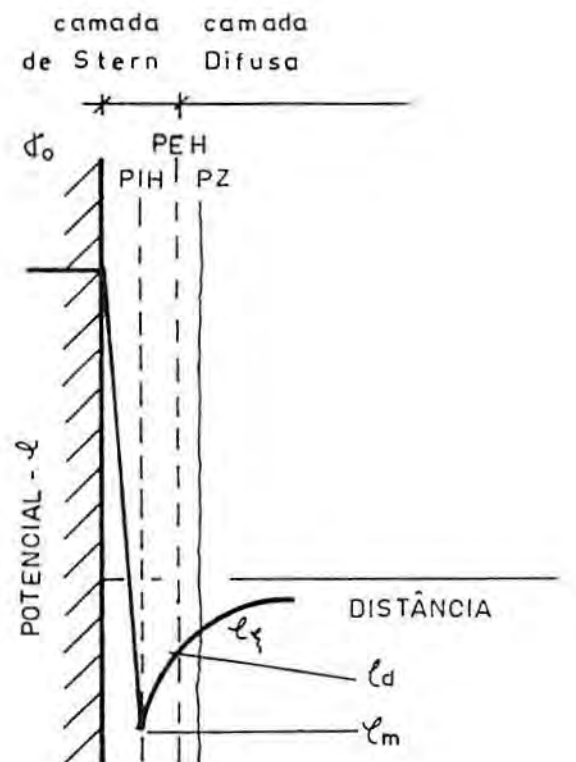
(a) DCE sem a adsorção específica de íons



(b) Aumento do potencial da DCE pela adsorção específica de co-íons



(c) Redução do potencial da DCE pela adsorção específica de contra-íons



(d) Reversão do potencial da DCE pela adsorção específica de contra-íons

Figura 2 - Modelo da dupla camada elétrica (LYKLEMA, 1978).

colóide decresce, em direção à solução, linearmente dentro da camada de Stern e de forma exponencial pela camada difusa. Na presença de íons que se adsorvem especificamente pelo mecanismo químico, define-se a presença de dois outros planos: o Plano Interno de Helmholtz (PIH com potencial  $\psi_m$ ) e o Plano Externo de Helmholtz (PEH com potencial  $\psi_d$ ). No PIH ocorre a adsorção específica de íons pelo mecanismo químico. A adsorção de co-íons, íons com a mesma carga da superfície, promove um aumento do potencial na dupla camada elétrica (caso b). A adsorção de contra-íons, geralmente mais comum, promove um decréscimo do potencial elétrico (caso c) ou até mesmo reversão da carga da partícula (caso d). No PEH se adsorvem os íons pelo mecanismo físico ou eletrostático, que, no máximo, promovem a neutralização do potencial do colóide.

Pela inacessibilidade de determinação do potencial elétrico da partícula, é comum na prática medir o potencial no plano de cisalhamento, situado entre uma partícula em movimento e o líquido circundante. O potencial neste plano é conhecido como Potencial Zeta. A localização do plano de cisalhamento dentro da dupla camada elétrica foi motivo de discussão durante muitas décadas. Atualmente tem sido adotado que está muito próximo da Camada de Stern ou do Plano Externo de Helmholtz, de modo que se considera o Potencial Zeta como uma aproximação do potencial no Plano Externo de Helmholtz.

A teoria quantitativa da estabilidade de colóides liofóbicos em termos de variações de energia foi desenvolvida, independentemente, pelos pesquisadores Derjaguin & Landau e Verwey & Overbeek, e deu origem a conhecida Teoria DLVO. A teoria relaciona estimativas da energias de atração (pelas forças atrativas de curto alcance de London-van der Waals) e energia de repulsão (sobreposição das duplas camadas elétricas) em termos das distâncias entre as partículas. A total energia de interação é obtida pela soma das energias de atração e repulsão, onde a energia de

repulsão é uma função exponencial da distância entre as partículas e a energia de atração diminui com o inverso da distância entre as partículas. Conseqüentemente, dependendo do valor das componentes, as forças de London-van der Waals predominarão a distâncias interparticulares curtas e longas, enquanto que a repulsão da dupla camada elétrica predominará em distâncias interparticulares intermediárias. A Figura 3 apresenta dois tipos gerais de energia potencial resultante. A curva  $V(a)$  mostra um máximo de energia repulsiva ao passo que na curva  $V(b)$  a dupla camada elétrica não predomina sobre as forças de atração de London-van der Waals em qualquer distância interparticular. Teoricamente, se a energia de aproximação das partículas exceder a barreira energética proporcionada pelo potencial de repulsão, elas estarão sob alcance das forças de van der Waals, que permitirão a união das partículas. Esta energia pode ser imposta pela energia térmica do sistema, movimento Browniano (pericinetico), ou através de agitação (ortocinetico).

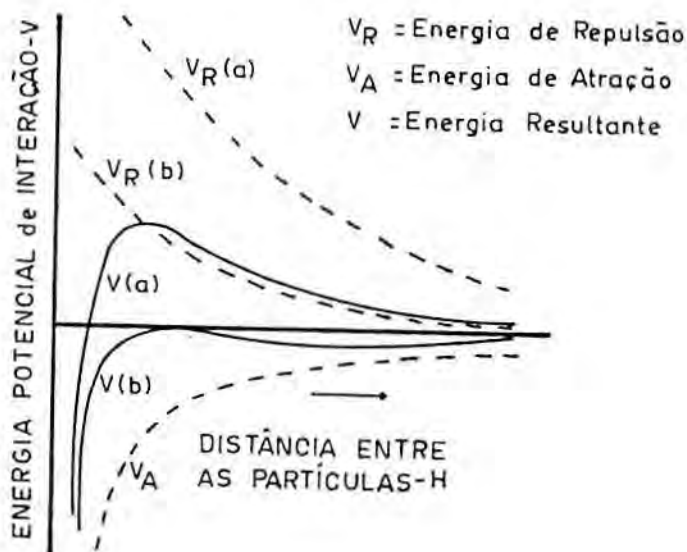


Figura 3 - Energia total de interação em função da distância interparticular (Shaw, 1970).

As equações e a base teórica detalhada que fundamenta o modelo da dupla camada elétrica e a Teoria DLVO pode ser encontrada nas seguintes referências: SCHAW (1970), LYKLEMA (1978) e ADAMSON (1982). Esta teoria foi, de acordo com ISRAELACHVILI & NINHAM (1977), provavelmente, a maior contribuição teórica à ciência dos colóides. No entanto, apesar de amplamente aceita, a teoria DLVO não leva em consideração o efeito de macromoléculas poliméricas (efeito estérico e mecanismo de pontes), forças atrativas de natureza hidrofóbica, forças estruturais, propriedades de solvatação e predição da qualidade final dos flocos.

### 2.2.2. Efeito estérico

Sistemas estéricos, tais como tintas, leite e suspensões de proteínas, formam uma importante classe do estudo da ciência coloidal. O mecanismo de estabilização estérica de colóides é de origem não-eletrostática e decorrente da repulsão proporcionada pela presença de polímeros (macromoléculas) dissolvidos em solução. A ação das espécies poliméricas depende da concentração do polímero e do nível de adsorção na superfície das partículas coloidais. Os efeitos estão associados aos polímeros adsorvidos na superfície das partículas bem como dos polímeros não adsorvidos.

O estabelecimento de um modelo teórico e análise do efeito dos polímeros na estabilidade de colóides é consideravelmente mais difícil do que análises similares de sistemas estabilizados eletrostaticamente. Dos muitos possíveis efeitos das espécies poliméricas na interação entre as partículas, duas são bem conhecidas. A primeira é geralmente conhecida como o efeito da restrição do volume, e está fundamentada como sendo decorrente da depleção de polímeros presentes de forma livre, provenientes da região interparticular, devido a perda da entropia configuracional. O modelo básico de efeito da restrição do volume foi

estabelecido por ASAKURA & OOSAWA (1954 e 1958). De acordo com o modelo, um potencial interparticular é gerado a partir da exclusão das moléculas de polímeros da região de separação interparticular. O potencial resultante, baseado nas forças atrativas que provém da exclusão do polímero, depende da separação interparticular, diâmetro das partículas, dimensão do polímero e fração volumétrica do polímero. Estudos mais recentes (CATES & HIRTZEL, 1987), somam ao modelo de Asakura e Oosawa a influência do modelo eletrostático quando o sistema apresenta eletrólitos. O segundo efeito das espécies poliméricas provém das interações entre os polímeros livres e agentes estabilizadores adsorvidos na superfície das partículas, sendo freqüentemente chamado como efeito osmótico.

### 2.2.3. Desestabilização com eletrólitos inorgânicos

Em sistemas estabilizados pelo mecanismo eletrostático, a coagulação com eletrólitos inorgânicos ocorre devido à concentração de íons com carga contrária a da superfície dos colóides na camada difusa da partícula. A consequência é a redução da espessura da dupla camada elétrica e o decréscimo da energia de repulsão, permitindo a agregação das partículas. A relação empírica de Hardy-Schulze expressa a razão entre a concentração molar de íons monovalentes, divalentes e trivalentes para a coagulação dos colóides de um sistema estabilizado pelo mecanismo eletrostático como:  $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6$ . Para íons de mesma valência, a ordem de efetividade segue a série de Hofmeister, na qual a floculação varia diretamente com o raio de hidratação do íon (ADAMSON, 1982). No entanto, estudos de NAPPER & NETSCHEY (1971) mostraram que sistemas dispersos estabilizados estericamente com polióxido de etileno não são agregados com pequenas concentrações de cátions, e que a ordem de efetividade cresce na seguintes seqüência: trivalentes, divalentes e monovalentes. Maneira reversa da observada em



colóides estabilizados eletrostaticamente. De acordo com este autor, sistemas estabilizados pela combinação do mecanismo eletrostático com o mecanismo estérico evidenciam o mesmo grau de floculação em níveis de força iônica elevadas do que estabilizados puramente pelo mecanismo estérico. De modo que, nestes sistemas, o mecanismo estérico sobrepõe-se ao eletrostático.

Entre os coagulantes mais empregados estão o sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato ferroso, hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio. O mecanismo de desestabilização com sais de ferro e alumínio parece ser melhor explicado pela teoria de pontes químicas do que pela compressão da dupla camada elétrica (COMMITTEE REPORT, 1971). Quando estes sais são aplicados em água, uma variedade de diferentes espécies químicas são formadas através de várias reações hidrolíticas. Os produtos da hidrólise dos coagulantes sofrem reações de polimerização ligando-se uns aos outros para formar grandes moléculas, que transformam-se em longas cadeias tridimensionais com extremos ativos. Estas cadeias com extremos ativos adsorvem os colóides formando massas esponjosas, os coágulos, que ao sedimentarem arrastam novas partículas (efeito de varredura). Sais de ferro formam flocos mais pesados que os de alumínio, trabalham numa faixa mais ampla de pH e, em muitos casos, o tempo de condicionamento para a formação dos flocos é menor.

#### 2.2.4. Desestabilização com polímeros

Diversas revisões sobre a desestabilização de sistemas coloidais com polímeros são encontradas na literatura, entre elas RUBIO (1977), GREGORY (1978) e BRATBY (1980). A razão do uso de polímeros sintéticos, em vez de eletrólitos coagulantes em separação sólido-líquido, é que o processo é muito mais efetivo, proporcionando flocos mais resistentes, taxas mais elevadas de sedimentação e "tortas" de filtração

mais permeáveis. PACKHAM & SHEIHAM (1977) consideraram a introdução dos polímeros como o mais importante desenvolvimento na prática de desestabilização de sistemas coloidais.

Os polímeros solúveis em água empregados como flocculantes incluem produtos naturais e sintéticos. Entre os naturais estão o amido, proteínas, tanino, goma guar e derivados de produtos naturais como dextrina e alginato de sódio. Polímeros sintéticos poderão ser polieletrólitos como as poliacrilamidas iônicas e poliamidas, ou polímeros não iônicos como o polióxido de etileno e o polivinil álcool.

Polímeros poderão ser empregados na desestabilização de sistemas coloidais como agentes primários (floculação) ou como um agente que proporciona maior tamanho e resistência aos flocos já formados com eletrólitos inorgânicos (sensitização).

Dois mecanismos são aceitos para a desestabilização de sistemas coloidais com polímeros: o mecanismo de pontes e o mecanismo de neutralização de cargas. Estes mecanismos não são exclusivos entre si, isto é, a desestabilização, em certas ocasiões, pode ocorrer por ambos os fenômenos.

#### Mecanismo de pontes

Este mecanismo é bem estabelecido em sistemas que empregam polímeros não iônicos, mas também é aplicado a sistemas onde as partículas e polímeros apresentam cargas opostas. Os diversos estágios do mecanismo de pontes são:

(a) Difusão do polímero na suspensão. Por causa do alto peso molecular, os polímeros em solução exibem alta viscosidade e baixas taxas de difusão. Os polímeros são, então, solubilizados através de uma curta, mas rápida, agitação no meio. Em certas situações, adiciona-se pequenas concentrações de álcool para melhorar a solubilidade dos polímeros em meio aquoso.

(b) Adsorção na interface sólido-líquido. Após a difusão na suspensão, os polímeros migram para a interface sólido-líquido onde ocorre a adsorção. Esta é resultante da interação entre um sítio ativo da molécula do polímero e a superfície da partícula. O restante da cadeia permanece em solução. Diversos mecanismos de adsorção de macromoléculas (surfactantes e polímeros) na interface sólido-água têm sido sugeridos na literatura, de modo que a energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ad}$ ) é resultante do somatório independente de diversas contribuições.

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_e + \Delta G_q + \Delta G_{H-H} + \Delta G_{IE} + \Delta G_{HI} + \Delta G_M \quad (2)$$

onde:

$\Delta G_e$  - contribuição da interação eletrostática

$\Delta G_q$  - contribuição por interações químicas

$\Delta G_{H-H}$  - contribuição devido às pontes de hidrogênio

$\Delta G_{IE}$  - contribuição das trocas iônicas

$\Delta G_{HI}$  - contribuição das interações hidrofóbicas

$\Delta G_S$  - contribuição entrópica

$\Delta G_M$  - contribuição por outros motivos

(c) Compressão do polímero adsorvido na interface. Devido ao movimento Browniano, sucessivamente outros sítios da cadeia começam a se adsorver na partícula. A configuração da partícula com o polímero consiste em alguns sítios adsorvidos e o restante da cadeia estendida em direção à solução sob a forma de "loops" and "tails". Com o passar do tempo, os demais sítios ativos presentes continuam a se adsorver, comprimindo a cadeia do polímero na superfície da partícula. No começo deste processo, onde os "loops" apresentam a maior extensão, o mecanismo de pontes é mais efetivo.

(d) Colisão entre as partículas e a formação de pontes. Após a adsorção das cadeias de polímeros na superfície das partículas, os "loops" estendidos em direção à solução formam pontes entre as partículas adjacentes. A resistência

dos flocos depende do número de pontes e, portanto, do número de "loops" e "tails" disponíveis. Um fator de crucial importância é a disponibilidade de sítios nas partículas para acomodar os "loops" das partículas vizinhas. Se um excesso de polímero for adicionado, haverá a restabilização do sistema, uma vez que as partículas assumem a carga superficial conferida pela dissociação dos sítios iônicos do polímero, ou através do mecanismo de estabilização estérica pelo excesso de polímeros adsorvidos e presentes de forma dissolvida na solução.

A conformação dos polímeros adsorvidos depende do tamanho da cadeia (peso molecular), flexibilidade, densidade de carga (% de hidrólise), energia de interação entre o polímero e o colóide, natureza química e física dos sítios superficiais das partículas e da competição entre o polímero e outras moléculas presentes na solução. Em relação ao peso molecular, em geral onde o mecanismo de pontes é predominante, um aumento no comprimento da cadeia promove uma melhor floculação. Isto se deve a maior extensão dos "loops" e "tails". A flexibilidade do polímero influencia no tamanho dos "loops". Cadeias mais inflexíveis se aderem por somente alguns sítios e tenderão a formar "loops" maiores do que as cadeias de polímeros mais flexíveis.

No caso das poliacrilamidas ou outros polímeros hidrolizáveis, a densidade de carga ou % de hidrólise promove o grau de distensão do polímero na solução. Quanto maior a % de hidrólise maior será a repulsão entre os diversos segmentos do polímero, promovendo um maior comprimento dos "loops" e "tails". Porém, no emprego de polieletrólitos com mesma carga das partículas, há um limite na densidade de carga acima do qual a repulsão eletrostática efetivamente impedirá adsorção. Um aumento na força iônica do sistema tende a aumentar a eficiência de floculação, uma vez que reduz o potencial eletrostático de repulsão interparticular.

### Mecanismo de neutralização de cargas

Basicamente, a neutralização de cargas do colóide ocorre pela compressão da dupla camada elétrica (efeito de força iônica) e/ou pela perda de parte do potencial da dupla camada elétrica por interações específicas da superfície do colóide com o polieletrólito. A floculação ocorre quando há adsorção de uma definida quantidade de íons de carga contrária a da superfície do colóide, independente do comprimento da cadeia do polímero.

Este mecanismo foi considerado exclusivo por GREGORY (1973) na floculação de partículas negativas de látex com polímeros catiônicos. A concentração ótima de polímero na floculação correspondia com a neutralização da carga das partículas de látex, independentemente do peso molecular dos polímeros empregados.

#### **2.2.5. Desestabilização com tensoativos**

A desestabilização resulta da adsorção de agentes tensoativos na interface sólido-líquido, que tornam as partículas coloidais hidrofóbicas. A adesão partícula-partícula ocorre por interações hidrofóbicas entre os recobrimentos das diversas partículas (READ & HOLLICK, 1976).

A desestabilização com tensoativos é bastante conhecida na indústria mineral. A agregação das partículas é um sinal de flotabilidade das partículas minerais. Os coletores empregados na flotação de partículas minerais são surfactantes iônicos que induzem hidrofobicidade superficial quando adsorvidos pela parte polar. Conseqüentemente, quando coletores seletivos são aplicados para a flotação de partículas finas, há comumente uma agregação seletiva das partículas hidrofóbicas (KITCHENER, 1978).

O emprego de coletores específicos juntamente com polímeros floculantes foi estudado por RUBIO em 1977. Este

autor reporta que a floculação seletiva dos minerais de cobre, malaquita e crisocola, com polióxido de etileno, somente é possível após o tratamento dos minerais com agentes hidrofobizantes. Estes agentes tensoativos se adsorvem na interface mineral/água e interagem com o polímero por mecanismo químico, no caso do ácido tânico, ou por interação hidrofóbica, no caso do K-amil-xantato.

#### 2.2.6. Desestabilização por aglomeração esférica

Através deste mecanismo partículas hidrofóbicas presentes em água podem ser aglomeradas através da adição de um óleo não polar, ou de forma contrária, partículas hidrofílicas em um líquido orgânico podem ser agregadas através da adição uma pequena concentração de água.

É comum na indústria mineral a aglomeração de partículas naturalmente hidrofóbicas, tais como carvão, molibdenita e grafite, pela adição de pequenas quantidades de óleos não polares. A formação de capilares de óleo entre as partículas promove a ligação e ainda um aumento da hidrofobicidade dos flocos. Os aglomerados podem se tornar de tal forma resistentes que podem ser removidos por peneiramento.

#### 2.2.7. Efeito das condições hidrodinâmicas

O efeito das condições hidrodinâmicas é um outro fator relevante na desestabilização de sistemas coloidais através de eletrólitos hidrolisáveis e/ou polímeros. Geralmente, após a adição do agente que promoverá a desestabilização de um sistema, segue uma etapa de mistura rápida e uma etapa de agitação lenta (BRATBY, 1980).

### Mistura rápida

Além da difusão dos reagentes, este estágio é responsável pela quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e partículas e entre partículas e partículas. Originam-se os flocos primários, que terão significativa influência sobre a cinética dos processos posteriores.

Os misturadores empregados poderão ser reatores do tipo fluxo real ou reatores do tipo fluxo pistão. Nos reatores de fluxo real as partículas apresentam uma distribuição de tempos de residência. Apesar destes reatores serem dimensionados para providenciar um tempo de retenção de 10 a 60 segundos, algumas partículas estarão em curto circuito e outras apresentarão um tempo de permanência muito elevado. Esta distribuição de tempos de residência não é desejável no emprego de eletrólitos hidrolisáveis ou polímeros. No caso dos eletrólitos hidrolisáveis, um tempo de residência curto não permite a adsorção completa das espécies de hidróxidos nas partículas. O mesmo ocorre na adsorção de polímeros. Agitação intensa por um período muito prolongado poderá romper as pontes de polímeros entre as partículas. A situação ideal é empregar misturadores com fluxo pistão, onde todas as partículas apresentam o mesmo tempo de residência.

### Agitação lenta

Após o aparecimento dos flocos primários no estágio de mistura rápida, um estágio de agitação lenta permite a formação de flocos maiores. A energia para o processo de agregação dos colóides é proporcionada pelo movimento Browniano, agregação pericinetica, ou através da indução de gradientes de velocidade dentro do sistema, agregação ortocinética.

O movimento Browniano é um fenômeno natural dos sistemas coloidais promovido pela energia térmica do meio. A agregação pericinetica começa imediatamente após a desestabilização e estabiliza dentro de segundos, uma vez que há um tamanho de floco limitante na qual o movimento Browniano não possui mais efeito.

O fornecimento de energia ao sistema através de uma agitação lenta promove a indução de gradientes de velocidade no líquido, continuando o processo de agregação das partículas. Os principais parâmetros que governam a agregação ortocinética são o gradiente de velocidade aplicado e o tempo de agitação. Estes dois parâmetros influenciam na frequência de colisão e quebra entre os flocos, dando a forma, estrutura e dimensão final dos flocos.

### 2.3. Separação sólido-líquido por sedimentação

A sedimentação, ou decantação, é o processo de separação sólido-líquido geralmente empregado nos sistemas primários de tratamento de efluentes industriais (SOLARI, 1981). De acordo com o objetivo, pode ser classificado em clarificação ou espessamento (FITCH & STEVENSON, 1977). Na clarificação, o objetivo é somente remover do fluido os sólidos presentes. No espessamento, procura-se o deságue dos sólidos. Em certas situações ambos os objetivos devem ser alcançados.

#### 2.3.1. Equipamentos

Uma descrição detalhada dos equipamentos empregados em separação sólido-líquido por sedimentação é encontrada no livro de PURCHAS (1981). Estes equipamentos, aplicados tanto na clarificação como no espessamento, são semelhantes entre si. Porém, uma vez que espessadores trabalham com concentrações mais altas de sólidos, possuem uma estrutura



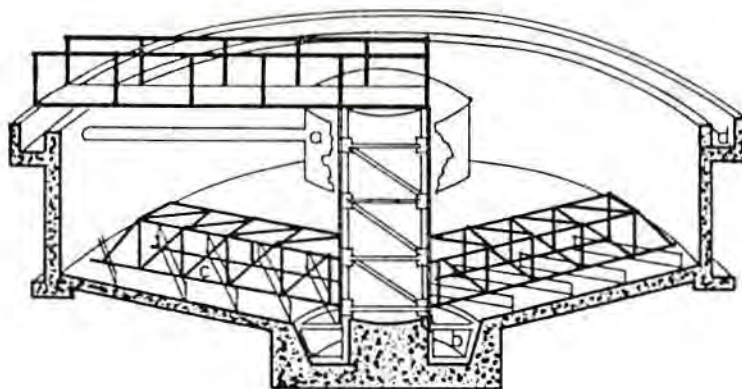


Figura 4 - Clarificador ou espessador com base circular (FITCH & STEVENSON, 1977).

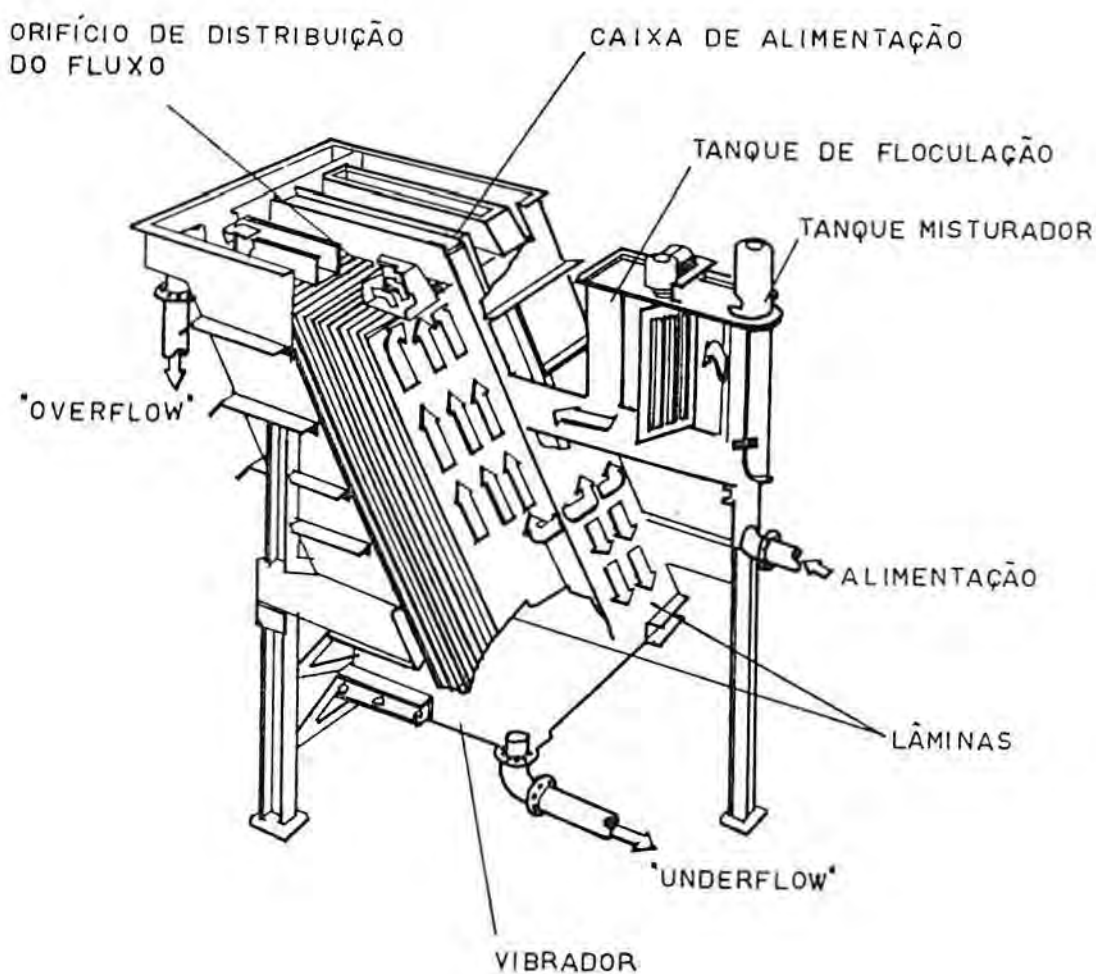


Figura 5 - Decantador de lamelas (FITCH & STEVENSON, 1977).

mais robusta. Os equipamentos empregados nos processos de sedimentação podem apresentar base circular ou retangular.

Em equipamentos que apresentam base circular, Figura 4, a alimentação é realizada no centro e o fluido escoar para a periferia do tanque. O fluxo radial é bastante lento para permitir que os sólidos sedimentem até o fundo do equipamento. Os sólidos são arrastados por um braço raspador para o local de remoção situado no centro da base do tanque. Equipamentos de base circular são geralmente empregados em situações de espessamento e situações que necessitam uma grande área. As dimensões variam entre 3 e 100 m de diâmetro para clarificadores e 1,6 a 40 m de para espessadores.

Em decantadores de base retangular, o efluente é admitido em um lado do tanque e recolhido do lado oposto. Os sólidos sedimentados são removidos por um sistema de raspagem ou coleta que move continuamente ao longo do comprimento do tanque, levando-os para o ponto de descarga geralmente situado do lado de entrada do efluente. Estes equipamentos apresentam 2,4 a 3 m de profundidade, 2 a 20 m de largura e um comprimento que varia entre 3 a 5 vezes a largura.

Os decantadores de lamelas, Figura 5, nas últimas duas décadas receberam uma atenção comercial especial. São equipamentos de fluxo ascendente empregados geralmente no tratamento de água e efluentes industriais, mas também aplicados em situações onde necessita-se um descarte de sólidos com concentração elevada. Estes equipamentos permitem um aumento de contato entre partículas e proporcionam uma melhor agregação dos sólidos, exigindo menor área superficial.

### 2.3.2. Regimes de sedimentação

Em função da concentração e da tendência à coesão dos sólidos, é comum classificar os regimes de sedimentação como

(METCALF & EDDY, 1972; FITCH & STEVENSON, 1977; RAMALHO 1977; SCHLAUCH, 1981):

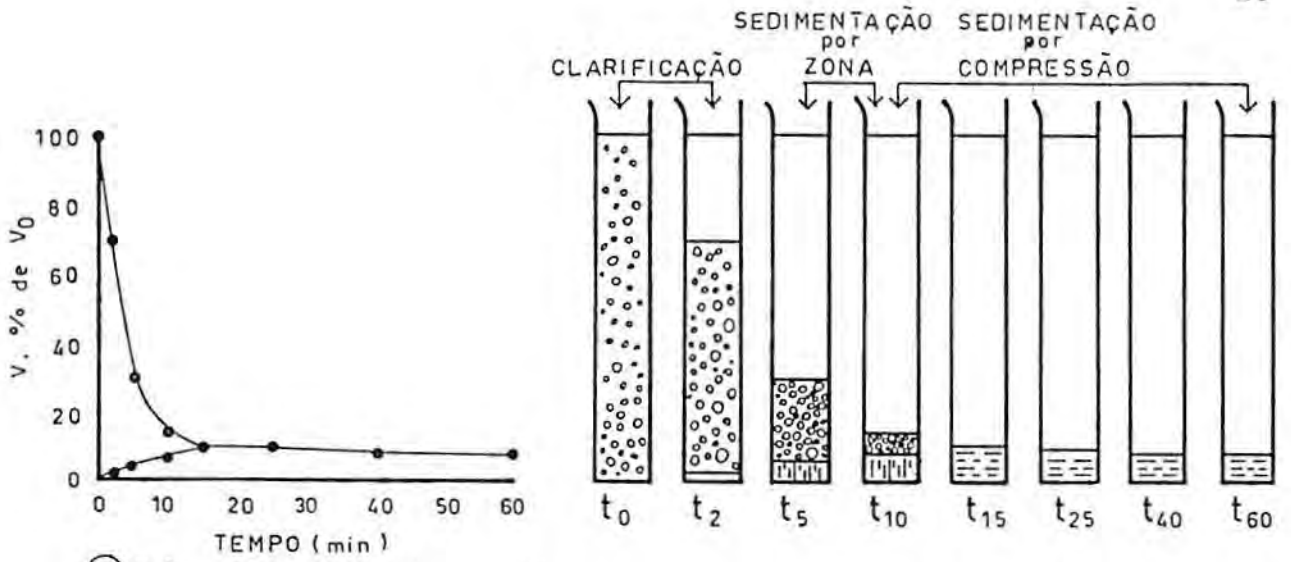
- (a) clarificação;
- (b) sedimentação por zona;
- (c) sedimentação por compressão.

### Clarificação

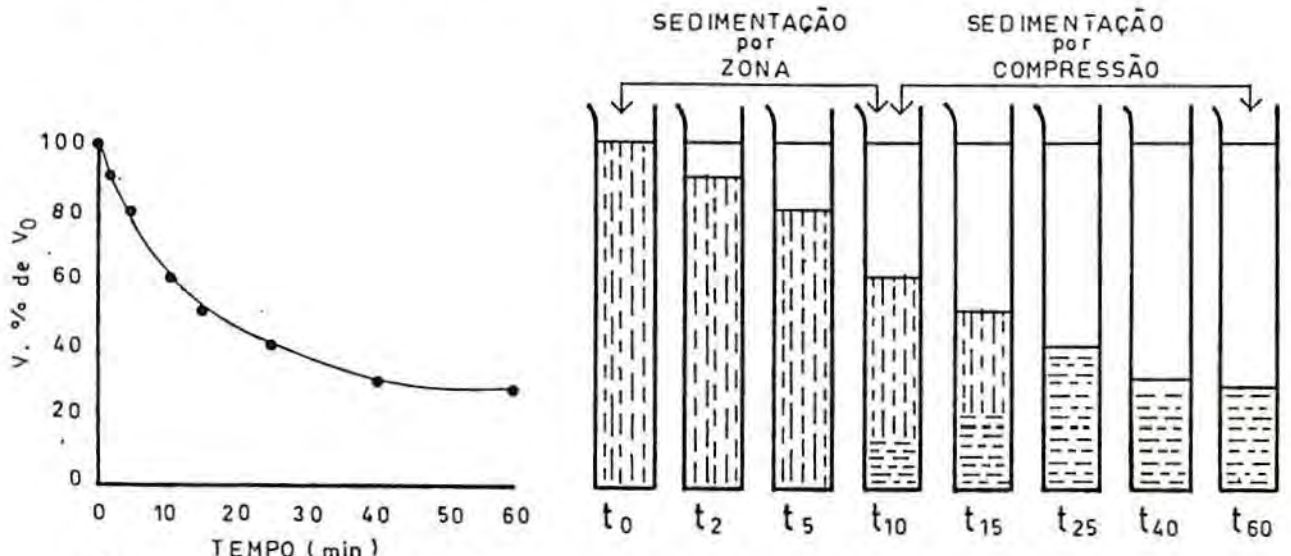
Ocorre em sistemas onde as partículas sedimentam de forma individual. O regime de clarificação geralmente é subdividido, ainda, em regime de sedimentação de particulados e em regime de sedimentação de sólidos floculáveis. O primeiro caso se refere a partículas que sedimentam sem interagir com as partículas vizinhas. FITCH & STEVENSON (1977) estende ao regime de sedimentação de particulados as situações onde as partículas já se apresentam previamente bem floculadas antes da sedimentação. O segundo caso, regime de sedimentação de sólidos floculáveis, refere-se aos casos que apresentam tendência a coalescer durante a sedimentação. Pela coalescência, as partículas aumentam de massa e sedimentam mais rapidamente.

### Sedimentação por zona

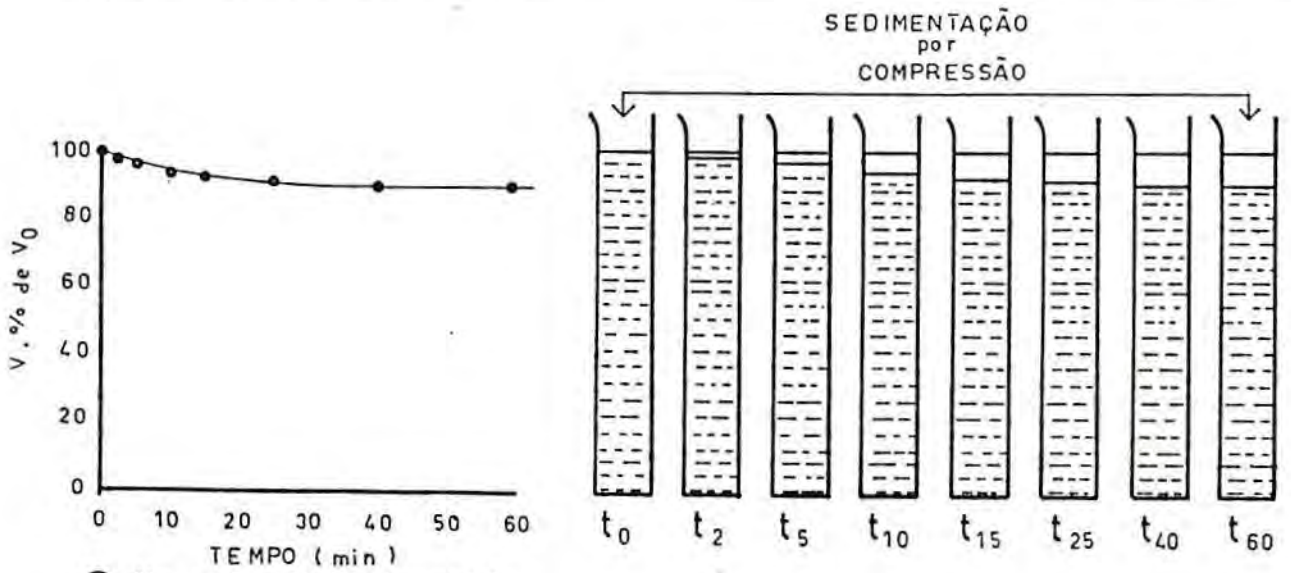
Em concentrações mais elevadas de sólidos, as partículas aproximam-se uma das outras até que finalmente chegam a um ponto onde cada uma está em contato com as vizinhas. Se as partículas apresentarem alguma tendência a coesão, sedimentarão em uma estrutura plástica formando uma interface nítida com o sobrenadante. Enquanto as partículas descendem formando a interface, o fluido ascende através de canais preferenciais.



(a) Três regimes de sedimentação



(b) Dois regimes de sedimentação



(c) Um regime de sedimentação

Figura 6 - Regimes de sedimentação (SCHLAUCH, 1981).

### Sedimentação por compressão

Em altas concentrações de sólidos, a estrutura da polpa se torna tão firme que a subsidência ocorre pela compressão das camadas inferiores pelo peso das camadas superiores. O fluido ascende através de canais preferenciais existentes nas camadas menos comprimidas.

#### 2.3.3. Dimensionamento

Raramente todos os regimes acima descritos estão presentes em um tanque de sedimentação, mas, se caso estiverem, determinarão zonas bem definidas. Cada uma destas zonas demandará uma área e uma altura no equipamento de sedimentação. O dimensionamento de decantadores, para clarificação e/ou espessamento, procura adequar a mínima área requerida para a obtenção dos objetivos desejados. Uma revisão das técnicas de dimensionamento de decantadores pode ser encontrada nas publicações de METCALF & EDDY (1972) e FITCH & STEVENSON (1977).

### Clarificadores

Como o objetivo é somente remover do fluido os sólidos, não há necessidade de formação de uma zona crítica ou de uma zona de compressão nestes equipamentos. A requerida área ( $A$  em  $m^2$ ) e o tempo de retenção ( $t$ ) na zona de clarificação podem ser expressos por:

$$A = (Q_a / v) * S \quad (3)$$

$$t = V / Q_a = h / v \quad (4)$$

onde:

$Q_a$  - vazão de alimentação ( $m^3/h$ )

$v$  - velocidade de deslocamento das partículas ou da interface ( $m/s$ )

$V$  - volume da zona de clarificação ( $m^3$ )

h - altura da zona de clarificação (m)  
S - fator de segurança

A estimativa da velocidade de deslocamento das partículas  $v$  pode ser realizada através das equações de Stokes e Newton ou através de testes de laboratório. As equações de Stokes e Newton somente são empregadas em regime de clarificação de particulados e consideram as partículas sólidas, incompressíveis, esféricas, não porosas e não interagindo entre si. Stokes definiu a velocidade terminal de sedimentação ( $v_t$ ) em regime laminar como:

$$v_t = (g * d^2 * (p_s - p_f)) / (18 * u) \quad (5)$$

onde:

g = aceleração da gravidade  
d = diâmetro da partícula (esférica e incompressível)  
p<sub>s</sub> = peso específico do sólido  
p<sub>f</sub> = peso específico do fluido  
u = viscosidade do fluido

Newton, levando em consideração que partículas maiores sedimentam com uma velocidade mais elevada e que podem perturbar consideravelmente o fluido causando uma hidrodinâmica turbulenta, definiu a equação da velocidade terminal de sedimentação como:

$$v_t = ((4 * g * d * (p_s - p_f)) / (3 * p_f * C_d))^{0,5} \quad (6)$$

onde:

C<sub>d</sub> = 24 / Re                      Re < 1              regime laminar  
C<sub>d</sub> = 18,5 / Re<sup>0,6</sup>              1 < Re < 300      regime intermediário  
C<sub>d</sub> = 0,44                        Re > 300            regime turbulento  
Re = n° de Reynolds

Em concentrações mais altas de sólidos, distância média entre as partículas igual ou menor a 10 vezes o seu diâmetro, o regime passa de sedimentação livre para

sedimentação impedida. Uma equação geral que corrige a velocidade de sedimentação livre para o caso de sedimentação impedida ( $v_{ti}$ ), levando em consideração a fração em volume dos sólidos, a restrição da área efetiva do fluido e o fator forma é:

$$v_{ti} = v_t * (1 - Y) * (1 - 2,5 * Y) * (1 - Y^{0,66}) * X \quad (7)$$

onde:

Y - fração em volume de sólidos

X - fator forma (0,78 para partículas esféricas, 0,72 para partículas angulares, 0,67 para partículas cilíndricas e 0,52 para partículas planas)

FITCH & STEVENSON (1977) descrevem três tipos de ensaios para a determinação do valor  $\underline{v}$  a partir de ensaios de laboratório. Testes em tubo curto, testes em tubo longo e testes de sedimentação de segunda ordem. Testes em tubo curto podem ser aplicados nos casos de regime de sedimentação de particulados, quando a qualidade do clarificado depende somente da velocidade de ascensão do fluido. Em regime de sedimentação de sólidos floculáveis, em que o tempo de retenção na zona de clarificação é relevante na qualidade do clarificado, emprega-se os testes de tubo longo e de sedimentação de segunda ordem.

### Espessadores

Espessadores geralmente trabalham em regime de sedimentação por zona e compressão. Como no dimensionamento de clarificadores, o cálculo da área é dada pela Equação 3. O que difere são os métodos de estimação da velocidade  $v$  em laboratório. Os principais métodos empregados são Coe-Clevenger, Talmage-Fitch e Oltmann.

Todos os três métodos baseiam-se em testes de proveta, com o acompanhamento da velocidade de deslocamento da interface. O método de Coe-Clevenger consiste na

determinação da velocidade de deslocamento da interface a partir de diversos testes com diferentes concentrações de sólidos na alimentação. Há uma concentração de sólidos da alimentação onde a velocidade de deslocamento da interface é mínima para a obtenção de uma determinada concentração do "underflow", sendo esta a velocidade aplicada para o cálculo da área do espessador. O método de Talmage-Fitch, baseado no modelo matemático de Kynch, e o método empírico de Oltmann são realizados a partir de uma única concentração de sólidos de alimentação (concentração de processo). A plotagem do ensaio e o cálculo de  $t$  para a determinação de velocidade de deslocamento da interface estão mostrados esquematicamente na Figura 7. Estes dois métodos são bem menos trabalhosos que o método de Coe-Clevenger, mas necessitam a determinação exata do ponto de compressão. Este ponto de compressão pode ser determinado com maior clareza plotando os dados do ensaio de proveta (altura da interface x tempo) em escala log-log.

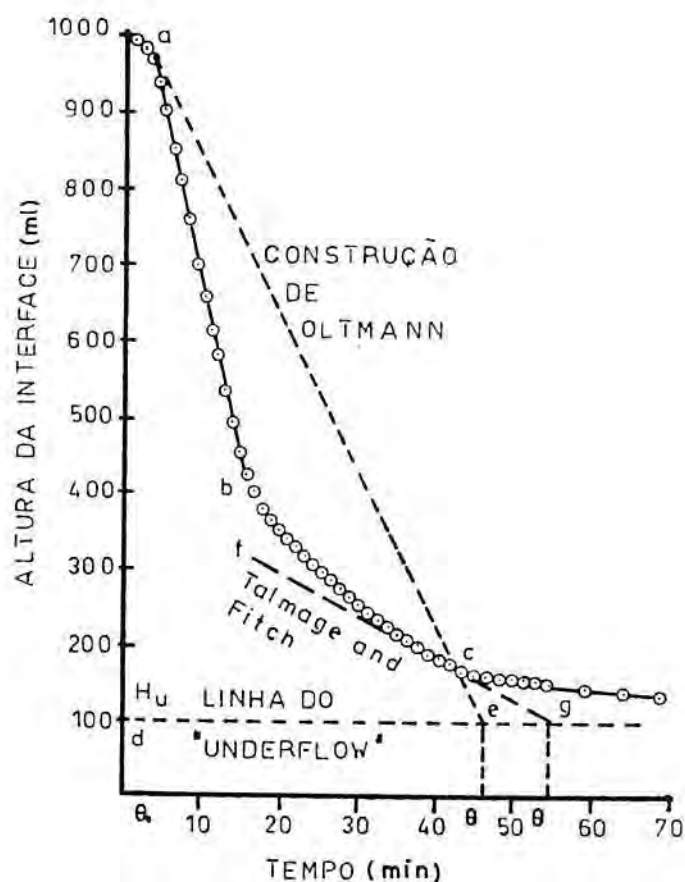


Figura 7 - Teste de proveta em laboratório com a construção de Oltmann e de Talmage e Fitch (FITCH & STEVENSON, 1977).



De acordo com FITCH & STEVENSON (1977), o método de Coe-Clevenger subdimensiona e o de Talmage e Fitch superdimensiona o equipamento. Através do método de Oltmann, obtém-se boas aproximações da área requerida.

#### 2.4. Separação sólido-líquido por FAD

Não é atual o emprego do processo de flotação por ar dissolvido (FAD) em tratamento de efluentes. A patente original do processo foi editada em 1924 na Escandinávia para Niels Peterson & Carl Sveen, para a recuperação de fibras da indústria do papel. Atualmente, os principais setores que empregam o processo FAD são a indústria do papel, indústria de processamento de alimentos, indústria petroquímica, unidades de tratamento de água potável e sistemas de espessamentos de lodos industriais e municipais (SOLARI, 1981). Este processo também já se mostrou efetivo na remoção de precipitados metálicos (BENCKE, 1987), microorganismos (SMITH, 1989), minérios (SOLARI, 1980) e óleos (KUAJARA, 1983).

O processo FAD consiste na formação de microbolhas, 50 a 100 micrômetros de diâmetro, pela cavitação da água que foi saturada com ar sob uma alta pressão. A adesão das microbolhas na fase em suspensão promove a flotação destas à superfície. A Figura 8 mostra esquematicamente o tratamento primário de um efluente industrial por FAD.

Segundo SOLARI (1981), são três as operações fundamentais em um sistema de FAD. Estas são:

- (a) dissolução do ar na água;
- (b) redução da pressão e formação das microbolhas;
- (c) adesão bolha-partícula.

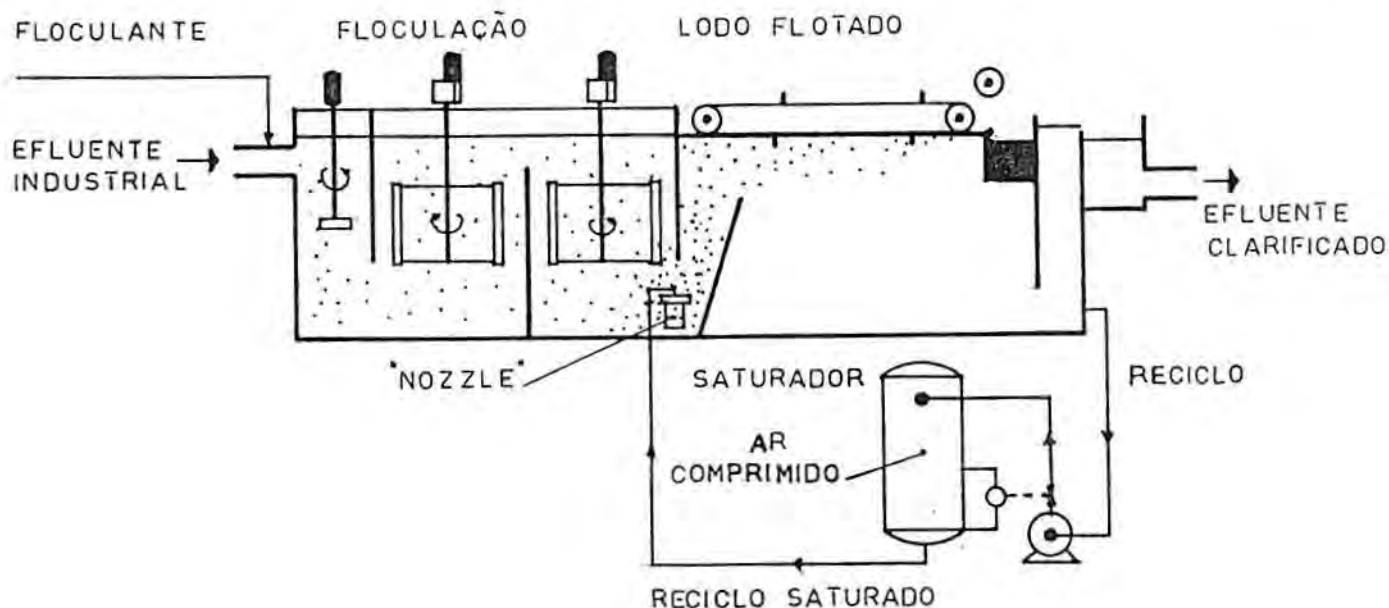


Figura 8 - Modelo esquemático do processo de flotação por ar dissolvido - FAD (SOLARI, 1981).

#### 2.4.1. Dissolução do ar

É a primeira operação fundamental no processo FAD. De acordo com a maneira de dissolução do ar, os processos FAD podem ser classificados como (SOLARI, 1981):

- (a) sistema de compressão total do efluente;
- (b) sistema de compressão parcial do efluente;
- (c) sistema de compressão de parte do efluente clarificado e reciclagem.

O sistema de compressão total do efluente apresenta a vantagem de requerer pressões menores de saturação, já que as oportunidades para adesão bolha-partícula são máximas. A compressão parcial do efluente é empregada quando a carga de sólidos é baixa, e permite variações no fluxo de alimentação. Unidades com sistema de compressão de parte do reciclo possuem preferência nos casos em que o efluente precisa pré-floculação.

### Lei de Henry

A quantidade teórica de ar que pode ser dissolvida na água é determinada pela Lei de Henry (GLASSTONE, 1960), que expressa: a massa de um gás levemente solúvel que se dissolve em uma massa definida de um líquido (a uma dada temperatura) é, muito próxima, diretamente proporcional à pressão parcial do gás. A quantidade teórica de ar ( $M_a$  em mg/l) disponível para a flotação quando a água é saturada com ar a uma pressão  $P$  e então reduzida para a pressão atmosférica é dada pela seguinte equação:

$$M_a = K * P \quad (8)$$

onde:

$K$  - constante de Henry, expressa a solubilidade de ar por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura

$P$  - pressão nominal de saturação

Na prática, porém, a quantidade teórica de ar que pode ser dissolvida é limitada por outros fatores, como a solubilidade diferencial entre os gases do ar e a eficiência do sistema de saturação do ar.

Como o oxigênio é mais solúvel em água do que o nitrogênio, a pressão parcial de nitrogênio no gás dentro do saturador tende a aumentar. Este efeito proporciona uma redução da quantidade de gás que pode ser dissolvida em até 9% comparada com a alcançável se o gás no saturador possuísse a mesma composição do ar (ZABEL, 198\_).

A eficiência de um saturador é medida em relação ao valor teórico predito pela Lei de Henry. Um sistema eficiente de saturação é extremamente importante, particularmente nos casos em que a concentração de sólidos é alta (BRATBY & MARAIS, 1977a).

### Tipos de saturadores

A literatura (VRABLIK, 1959; ZABEL, 198\_, BRATBY & MARAIS, 1975) reporta diversos tipos de saturadores empregados em unidades de FAD, entre os quais os mais empregados são:

- (a) saturadores com leito de percolação;
- (b) saturadores com sistemas de difusão de ar;
- (c) saturadores que recebem água pré-saturada pela injeção de ar no lado de sucção da bomba centrífuga;
- (d) saturadores com bomba de reaeração e edutor.

Estudos comparativos realizados por BRATBY & MARAIS (1975) mostraram que o sistema empregando leito de percolação foi o mais eficiente e o que apresenta menor custo de operação. Atinge valores de saturação próximos a 90% aos preditos pela Lei de Henry. Este sistema, entretanto, foi incapaz de alcançar estes valores à pressões inferiores a  $3 \text{ kgf/cm}^2$ , a não ser após longo tempo de residência dentro do saturador. Um extensivo trabalho foi realizado por ZABEL (198\_) de forma a otimizar o desenho destes saturadores. Diferentes tipos de materiais foram investigados, na qual indicaram que a escolha do material de empacotamento não era de grande importância. Mesmo assim, os anéis de polipropileno, material testado de menor preço, foram os que apresentaram melhores resultados. Zabel também constatou que níveis de saturação próximos ao teórico podem ser alcançados com uma altura de empacotamento de 0,8 m, operando, sem perda no desempenho, numa variação de 300 a  $2000 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ .

Os sistemas que empregam métodos de difusão de ar dentro do saturador somente alcançaram valores próximos do teórico após elevados tempos de residência, maiores que 40 minutos, e com altas vazões de ar, acima de 70 l/min (BRATBY & MARAIS, 1975). Por comparação, a mesma eficiência foi obtida por estes autores com um saturador com leito de percolação empregando um tempo de residência de cerca de 1

minuto, fluxo de ar de 20 l/min e mesma pressão de saturação. De acordo com ZABEL (198\_), a eficiência do mecanismo de difusão de ar pode ser melhorada introduzindo alguma agitação durante a saturação.

Testes no sistema de injeção de ar na linha de sucção da bomba indicaram que sua principal restrição está na insuficiente quantidade de gás que poderia ser introduzida na bomba. Estudos de VRABLICK (1959) encontraram níveis de eficiência de saturação da ordem de 60 a 80%, enquanto que experimentos de BRATBY & MARAIS (1975) alcançaram somente o valor de 23%. Segundo BRATBY & MARAIS, uma saturação eficiente poderá somente ser alcançada introduzindo ar de forma suplementar diretamente no saturador.

Em saturadores com bomba de reaeração e edutor, a água e o ar são injetados dentro de um saturador sob pressão. Este saturador possui um sistema de reciclo interno através de uma bomba, que, devido a sucção e impulsão de água e ar simultaneamente, promove uma melhor saturação. Infelizmente, a literatura tratada não apresenta dados de eficiência de saturadores com bomba de reaeração e edutor.

SOLARI (1981), no entanto, observa que na medição da eficiência do saturador deve se levar em conta a eficiência de liberação do ar na etapa de redução da pressão. Este fato muitas vezes não é levado em consideração, adotando-se uma eficiência de liberação do ar de 100%.

#### 2.4.2. Redução da pressão

A formação das microbolhas em FAD é o resultado da cavitação da água saturada com ar a alta pressão quando flui através de constrições, causando quedas de pressão bruscas. As constrições ou aparelhos redutores de pressão ("nozzles") utilizados industrialmente em FAD são válvulas de agulha ou placas com orifícios simples e múltiplos.

HARVEY et al. (1944) explicou o fenômeno de formação das bolhas pela existência de bolsas de gás não dissolvido

aderido a microfaturas ou irregularidades existentes nas partículas do líquido ou nas paredes do aparelho redutor de pressão. Eles propuseram que estas bolsas poderiam agir como núcleos para a formação das microbolhas, para os quais o ar do líquido supersaturado iria por difusão. A formação de novos núcleos é somente esperada a ocorrer na ausência de núcleos de Harvey. A principal evidência da existência dos núcleos de Harvey é demonstrada quando são removidas as cavidades, sujeitando o sistema, por exemplo, a uma alta pressão hidrostática. Valores muito mais bruscos de queda de pressão são requeridos para induzir a formação de bolhas no mesmo sistema.

Poucos estudos foram realizados sobre o desenho das constrições empregadas em FAD e a influência de variáveis operacionais sobre a formação das microbolhas. Encontra-se na literatura os estudos de URBAN (1978) e TAKAHASHI et al. (1979). Ambos autores empregaram saturadores de laboratório com difusores e estudaram o comportamento de constrições do tipo válvulas de agulha e orifícios simples. O diâmetro e o número de bolhas foram determinados através de fotografias. A velocidade de ascensão das microbolhas foi medida visualmente. Uma análise destes dois trabalhos permite chegar as seguintes conclusões:

(a) Existe uma pressão crítica de injeção sob o qual não ocorre formação de microbolhas. Após este valor, um aumento na pressão de injeção proporciona um leve decréscimo no diâmetro das microbolhas.

(b) O diâmetro mínimo das microbolhas ocorre em orifícios com 1 mm de espessura. Um aumento na espessura do orifício promove um acréscimo no diâmetro das bolhas.

(c) A diminuição da tensão superficial promove a redução do diâmetro das bolhas e um aumento no número de bolhas liberadas.

(d) A eficiência de liberação do ar na constrição diminui com o aumento da pressão. Segundo TAKAHASHI et al. (1979), constrições curtas apresentam eficiência de

liberação do ar alta, acima de 80%, enquanto que restrições longas apresentam eficiência mais baixa.

(e) Tubulações longas após a restrição permitem a coalescência das microbolhas.

(f) As microbolhas de ar sobem em regime laminar a uma velocidade determinada pela Lei de Stokes.

#### 2.4.3. Adesão bolha-partícula

O mecanismo de adesão bolha-partícula em sistemas de FAD tem sido bastante discutido na literatura e, diferentemente do processo de flotação empregado na indústria mineral, há diversos exemplos em que não é necessário o emprego de agentes coletores hidrofobizantes.

VRABLICK, em 1959, sugeriu que o mecanismo de ascensão da fase suspensa na FAD provém da interação ou simplesmente de um dos seguintes mecanismos: (a) adesão da bolha de gás ao líquido suspenso ou a fase sólida com a formação de um ângulo de contato; (b) aprisionamento das bolhas de gás na estrutura dos flocos durante a ascensão dos gases; (c) absorção das bolhas de gás na estrutura dos flocos após a formação deste.

Estudos de RUBIN (1972) de microflotação de sólidos coagulados com íons metálicos hidrolisáveis mostraram que: (a) a região de flotabilidade corresponde com a região de precipitação do íon; (b) bolhas grandes são ineficientes para flotar precipitados; (c) a necessidade de hidrofobicidade dos precipitados não é clara.

Em 1981, KITCHENER & GOCHIN mostraram que a flotabilidade de hidróxidos metálicos precipitados era muito sensível à presença de impurezas orgânicas no sistema. Segundo estes autores, águas naturais contém componentes superficialmente ativos na qual são adsorvidos pelos hidróxidos metálicos formando sítios hidrofóbicos e permitindo a adesão das bolhas. Devido a baixa densidade destes flocos, poucos sítios permitem a flotação destes

precipitados. Foi testado experimentalmente, com sistemas empregando reagentes com alta pureza e água tridestilada, que hidróxidos de ferro não flotavam sem a presença de agentes tensoativos adsorvidos, mas que a adição de baixíssimas concentrações de um coletor apropriado foi suficiente para promover a flotação.

Finalmente, GOCHIN & SOLARI (1983) determinaram, através de experimentos conduzidos com quartzo na presença de surfactantes e vários floculantes poliméricos, que a flotação por microbolhas foi possível somente quando houve adsorção de um surfactante na interface quartzo-solução. Quartzo floculado com macromoléculas poliméricas, levando a formação de flocos hidrofílicos de várias estruturas físicas, não flotavam pelos mecanismos de aprisionamento. Entretanto, se houver um leve grau de hidrofobicidade ou contaminação, que poderá induzir a flotação dos flocos, a estrutura dos flocos apresenta um papel determinante. Flocos grandes com estrutura aberta provavelmente requerirão poucos sítios ativos para induzir a adesão das microbolhas, enquanto que flocos pequenos e compactos serão muito menos sensitivos.

O papel da agregação das partículas na FAD é outro aspecto que tem sido objeto de estudo. É comum na prática industrial adicionar agentes coagulantes e floculantes em processos FAD para melhorar a separação sólido-líquido. BRATBY & MARAIS, em 1977b, reportaram que a adesão entre as microbolhas e hidróxidos de alumínio precipitados no tratamento de água contendo ácidos húmicos é possível, em certa extensão, por FAD sem o emprego de polímeros. Porém, mínimas condições de turbulência provocavam o rompimento dos flocos e sensível piora na qualidade da água tratada. A adição de poliácridamidas catiônicas promoveu uma considerável resistência aos flocos, impedindo o rompimento e a desunião das microbolhas da superfície dos flocos. SOLARI & RUBIO (1984) estudaram o efeito de vários floculantes poliméricos nas características de sedimentação



e FAD de precipitados de hidróxido de cromo (III). A adição destes reagentes permitiu o aumento da taxa de flotação e o tratamento de concentrações mais altas de sólidos. Também foi constatado, em um sistema de FAD contínuo, que a adição de coletor somente permite uma melhora no sistema em relação aos floculantes poliméricos quando se trata uma alta concentração de sólidos.

#### 2.4.4. Remoção da espuma

A remoção dos sólidos flutuados em uma sistema de FAD é um assunto pouco desenvolvido na literatura. A espuma, ou escuma, com os sólidos flotados tanto pode ser removida por transbordamento como por um sistema contínuo de "raspagem".

O método de transbordamento tem um custo operacional nulo e a remoção tem pouco efeito na qualidade da água tratada. A concentração de sólidos obtida é bastante baixa. Segundo REES et al. (1980), o custo do emprego de um mecanismo de "raspagem" pode ser bastante alto, chegando a 10 a 20% do custo operacional total. Porém, oferece a vantagem de obter uma alta concentração de sólidos no material removido. Este autor encontrou que a menor perturbação na camada de espuma em sistemas de tratamento de água por FAD foi operando as pás continuamente a uma velocidade de 30 m/h.

#### 2.4.5. Dimensionamento

Os princípios que governam o dimensionamento de decantadores também são aplicados ao dimensionamento de unidades de FAD. Porém, em contraste com a sedimentação, em que as partículas estão sob ação da força da gravidade, a velocidade de ascensão dos aglomerados microbolhas-partículas é dependente da massa de ar adsorvida.

Um parâmetro de fundamental importância no processo FAD é a razão ar/sólidos ( $a_s$  em mg/mg), que pode ser calculada a partir da seguinte equação (CHURCHILL & TACCHI, 1977):

$$a_s = [(Q_r * K) / (Q_a * X)] * [(f * (P + 1) - 1)] \quad (9)$$

onde:

$Q_r$  - vazão de reciclo ( $m^3/h$ )

$Q_a$  - vazão de alimentação ( $m^3/h$ )

$K$  - solubilidade do ar a  $1 \text{ kgf/cm}^2$  na temperatura de operação (mg/l)

$X$  - concentração de sólidos suspensos (mg/l)

$P$  - pressão de operação, manométrica ( $\text{kgf/cm}^2$ )

$f$  - eficiência de saturação

Em uma planta de FAD bem monitorada, todas estas variáveis são facilmente determinadas, com exceção da eficiência do saturador. BRATBY & MARAIS (1975) sugerem uma técnica prática para determinação da eficiência de saturadores, que será posteriormente descrita em detalhes na seção 3.2.5..

A área ( $A$  em  $m^2$ ) requerida pela unidade de FAD é expressa por (GULAS et al., 1978):

$$A = (Q_t / v) * S \quad (10)$$

$$Q_t = Q_a + Q_r \quad (11)$$

onde:

$Q_t$  - vazão total ( $m^3/h$ )

$v$  - velocidade de deslocamento das partículas ou da interface em ensaios de laboratório sob uma determinada  $a_s$  (m/s)

$S$  - fator de segurança

Unidades de FAD podem ser aplicadas para clarificação ou espessamento (BRATBY & MARAIS, 1977a). Quando a função é clarificação, não se leva em conta o percentual de sólidos da espuma. Porém, quando a função é espessamento, o tempo de

residência dos sólidos na espuma é fundamental para o escoamento da água intersticial. Este valor deve ser computado no parâmetro  $\gamma$ , e será significativo no cálculo da área do flotador.

Como nos decantadores, o grande problema do dimensionamento está em correlacionar o valor  $\gamma$  de laboratório com as condições de processo contínuo em escala industrial. Tentativas de correlação foram realizadas por BRATBY & MARAIS em 1977a. Estes autores empregaram uma minicoluna de 1,5 m para o dimensionamento de sistemas contínuos industriais de FAD. Constataram, no entanto, que os poucos experimentos conduzidos falharam na produção de uma correlação aceitável com testes industriais contínuos.

## 2.5. Flotação de proteínas

As propriedades interfaciais das proteínas têm sido alvo de estudo em linhas de pesquisa na área da indústria de alimentos e, principalmente, por parte das ciências biomédicas, para o entendimento de diversos fenômenos biológicos. Sabe-se, também, que as proteínas são capazes de concentrarem-se na interface ar-líquido e formarem, sob certas condições, espumas com alta estabilidade. Desta forma, o processo de flotação é um processo viável para a para a concentração de proteínas, ainda que, não amplamente estudado e estabelecido industrialmente. Os estudos de flotação de proteínas reportados na literatura seguem duas linhas básicas: microflotação e flotação espumosa ("foam-flotation"). Segue, desta forma, uma descrição das propriedades interfaciais das proteínas e dos processos microflotação e "foam-flotation".

### 2.5.1. Propriedades interfaciais das proteínas

A capacidade de formarem espumas estáveis pela formação de filmes impermeáveis é uma importante propriedade das

proteínas. Espumas de proteínas consistem em vacúolos de gás encapsuladas por um filme líquido, contendo proteínas solúveis com propriedades surfactantes adsorvidas na interface ar-água. A capacidade das proteínas de diminuir a tensão superficial entre o gás e a água facilita a deformação do líquido e expansão contra sua tensão superficial. Para adsorção das proteínas na interface ar-água, estas deverão ser solúveis na fase aquosa, capazes de concentrar-se na interface, capazes de modificar sua conformação e configuração molecular para formar camadas coesivas de proteínas ao redor da fase gasosa e possuir a necessária viscosidade e resistência mecânica para prevenir a ruptura e coalescência.

Segundo CHARM (1972), a grande maioria dos sítios não polares hidrofóbicos das proteínas concentram-se no interior da macromolécula, enquanto que os sítios hidrofílicos concentram-se na superfície. Em meio aquoso, os sítios não polares mantêm a macromolécula coesa, baixando a entropia do sistema. Quando uma proteína é exposta a uma interface ar-água, as ligações entre os sítios hidrofóbicos e hidrofílicos são tensionados. Esta tensão é suficiente para dobrar, ou até mesmo quebrar, a macromolécula, denaturando-a. A denaturação pode proporcinar a perda da atividade biológica da proteínas, mas não seu valor como fonte de alimento. De acordo com CUMPER (1953) o processo de adsorção de proteínas na interface ar-água pode ser dividido em três etapas:

- (a) difusão e adsorção das proteínas na interface;
- (b) denaturação das proteínas na interface;
- (c) agregação das proteínas denaturadas em um coágulo isento de atividade superficial.

KINSELLA (1979) relaciona como principais fatores que afetam a estabilidade de espumas formadas por proteínas as seguintes: concentração de proteínas no meio, efeito de Marangoni (habilidade de um surfactante rapidamente concentrar-se em um ponto de tensão do filme), pH, dupla

camada elétrica, surfactantes complementares (outras proteínas e polissacarídeos), agentes denaturantes e viscosidade da espuma. A capacidade de difusão das proteínas para a interface ar-água é influenciada pela concentração de proteínas e efeito de Marangoni. A adsorção das proteínas na interface é teoricamente máximo no ponto isoelétrico e a formação de filmes estáveis com alta viscosidade é promovida pela denaturação e associações de proteínas na interface com surfactantes complementares e agentes denaturantes.

Em relação as proteínas de soja, ELDRIDGE et al. (1963), trabalhando com isolados extraídos em um sistema água-álcool, encontraram que a máxima expansão e a máxima estabilidade da espuma ocorrem à temperatura de 75 a 80 °C e com concentrações de proteínas acima de 3 %. Estabeleceram, também, que a máxima expansão e a máxima estabilidade da espuma se dá em pH 2 e em pH 9, com um mínimo ocorrendo entre pH 4 e 6 (ponto de mínima solubilidade). Agitação excessiva resultou na quebra da espuma e a adição de NaCl deprimiu a espuma. Estudos de YATSUMATSU et al. (1972) mostraram que o tratamento das proteínas de soja com hexano ou álcool, removendo lipídeos neutros ou polares, significativamente aumenta a capacidade das proteínas formarem espumas. A presença de lipídios em sistemas contendo proteínas de soja são prejudiciais à formação de espumas, pois as desestabilizam. HORIUCHI et al. (1978), constataram que a proteólise parcial ou aquecimento (70-80°C) aumenta a capacidade das proteínas de soja formar espumas. Estes tratamentos possivelmente aumentam a tendência de dobra das cadeias de polipeptídeos na interface, facilitando as associações de interações hidrofóbicas com aumento da espessura e viscosidade dos filmes.

Estudos de OSTERMAIER & DOBIAS (1985), trabalhando com diferentes proteínas com diversos pesos moleculares, mostraram, porém, que nem todas as proteínas são capazes de adsorverem na interface ar-água. Proteínas de baixo peso

molecular, como o citocromo c, não se adsorvem na interface ar-água, permanecendo em solução. Isto é decorrente, provavelmente, da estruturação dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos dentro da macromolécula. Por outro lado, com proteínas de alto peso molecular, a adsorção na interface ar-água é máxima no ponto isoelétrico, pois a interação entre as proteínas e a água é mínima. Estes autores também reportam que a medida da tensão superficial é um método prático para a determinação do ponto isoelétrico e, conseqüentemente, da máxima recuperação das proteínas na interface ar-água.

### 2.5.2. Microflotação

A primeira planta industrial de flotação de proteínas foi implantada em 1937 para concentrar uma pequena quantidade de proteínas presente na água de lavagem de uma indústria manufatureira de amido (CHARM, 1972). Esta proteína foi secada e utilizada na alimentação de animais. Sabe-se, atualmente, que o processo FAD e o processo de eletroflotação são amplamente empregados em muitas situações, entre elas a remoção de proteínas, óleos e graxas provenientes de efluentes de abatedouros (TRAVERS & LOVETT, 1985). Entretanto, a literatura é escassa em relação a trabalhos que empregam microbolhas na remoção específica de proteínas em sistemas puros. Entre os trabalhos publicados citam-se os estudos de HOPWOOD & ROSEN (1972) e KOISHI & MATIJEVIC (1981).

KOISHI & MATIJEVIC (1981) estudaram a microflotação da hemoglobina e da albumina do ovo na presença e ausência de sais de alumínio. A flotação na ausência de sais de alumínio foi máxima no ponto isoelétrico. Estes autores recuperaram cerca de 80% da hemoglobina (PIE 6,7) e 60% da albumina do ovo (PIE 4,9). O emprego de sais de alumínio, como o  $Al(NO_3)_3$  e  $Al_2(SO_4)_3$ , permitiram a recuperação de 90 a 100%

das proteínas, e ampliaram a faixa de flotação em torno do ponto isoelétrico.

HOPWOOD & ROSEN (1972) empregaram o processo FAD na remoção de proteínas de efluentes de abatedouros. Segundo estes autores, o composto lignosulfonato de sódio permitiu a insolubilização das proteínas destes efluentes quando empregado em concentrações de 50 a 400 mg/l em pH próximo a 3. As proteínas precipitadas apresentavam densidade muito próxima a da água e foram prontamente flotadas por FAD.

Em relação a microflotação de proteínas de soja, não há nenhum estudo básico ou aplicado encontrado na literatura.

### 2.5.3. "Foam-flotation"

Este processo está fundamentado nas propriedades de certas macromoléculas, entre elas proteínas, de se adsorverem na interface ar-água. Basicamente, o processo consiste na injeção abundante de ar na suspensão, promovendo a formação de uma espuma espessa que após é removida.

OSTERMAIER & DOBIAS (1985) flotaram seletivamente as proteínas quimiotripsógeno a, serum albumina bovina e hemoglobina nos seus respectivos pontos isoelétricos, a partir de misturas sintéticas. A recuperação das proteínas foi máxima no ponto isoelétrico e correspondeu com o menor valor da tensão superficial do meio aquoso. Estes autores ressaltam o potencial de aplicação deste processo na recuperação de proteínas de efluentes provenientes da indústria da batata.

Outros trabalhos interessantes são comentados na revisão realizada por CHARM (1972), como a concentração na espuma dos hormônios gonadotróficos presentes na urina das mulheres grávidas, a separação seletiva entre as enzimas pepsina e renina e a flotação da proteína serum albumina bovina no ponto isoelétrico.

Este processo, apesar de promissor, em escala de laboratório concorre com processos mais convenientes como

ultrafiltração, filtração em gel, trocas iônicas e coagulação eletroforética. Por ser mais econômico, em escala industrial é uma alternativa viável.



### 3. EXPERIMENTAL

A parte experimental desta dissertação foi realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM-UFRGS) e na SAMRIG. O Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA-UFRGS) foi o responsável pelas análises de cinzas e proteínas. Neste capítulo são descritos os materiais e métodos empregados na parte experimental desta dissertação, bem como as equações desenvolvidas para o monitoramento da eficiência dos processos.

#### 3.1. Materiais

Para o detalhamento dos materiais empregados, é conveniente a subdivisão em efluentes, reagentes e equipamentos.

##### 3.1.1. Efluentes

O efluente em estudo nesta dissertação é o proveniente da produção de proteínas isoladas, também chamado como P-90. Este efluente, antes de alimentar o sistema de floculação/floto-decantação, sofre um tratamento bacteriano em um biodigestor acidogênico. A biodigestão ocorre à temperatura de 35 a 40 °C sob ação das bactérias mesófilas, que promovem a insolubilização de parte das proteínas do efluente e a redução do pH de 4,5 para 3,6. As características deste efluente serão posteriormente descritas em maior detalhe na seção 4.1., no estudo de caracterização do efluente.

Embora este trabalho esteja restrito exclusivamente no tratamento do efluente da produção de proteínas isoladas, é uma boa prática para a Empresa tratar conjuntamente o efluente da saboaria, aplicando-o como corretivo de pH. Este efluente é gerado após a etapa de "salting out" e da lavagem

da borra do saponificado, apresentando uma composição bastante variável. O resíduo seco deste efluente é composto, essencialmente, por fosfolipídios (lecitina de soja), ácidos graxos saponificados e matéria inorgânica (NaOH e outros). Uma amostra analisada no IPT de São Paulo apresentou as seguintes características: pH 13,6, 107.690 mg/l de DQO, 16,1 % de sólidos totais, 1,0 % de proteínas (b.s.), 11,4 % de cinzas (b.s.), 0,4 % de P (b.s.).

### 3.1.2. Reagentes

De acordo com a finalidade, os reagentes empregados foram:

Ajuste de pH - HCl, NaOH e, em casos específicos, Ca(OH)<sub>2</sub>, p.a..

Coagulantes - FeCl<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, p.a.. As soluções foram preparadas em água destilada na concentração de 50 g/l e utilizadas dentro de um prazo de 2 semanas.

Polímeros - Resumidos na Tabela II, com suas características de acordo com informações prestadas pelos fabricantes. As soluções foram preparadas em água destilada em concentração de 0,5 g/l para os polímeros em pó e 2,0 g/l para os polímeros sob forma de emulsão ou líquidos. Utilizou-se as soluções dentro de um período de 12 a 48 horas após a sua preparação.

Coletores - Oleato de sódio p.a., óleo de soja bruto e goma de soja. Os dois últimos fornecidos pela SAMRIG. As soluções de oleato de sódio foram preparadas em água destilada na concentração de 5 g/l. Empregou-se o óleo de soja sob forma de emulsão em uma proporção em volume de 10:5:100 de óleo, álcool etílico e água. A goma de soja, que constitui-se essencialmente de lecitina de soja, foi preparada na proporção em massa de 10:5:100 de goma, NaOH e água. A agitação foi realizada com um "mixer".

Tabela II - Polímeros flocculantes empregados e características.

Polímero	Estado físico	base química - hidrólise	PM
A-M13	pó	poliacrilamida aniônica	alto
ELFLOC-370	pó	poliacrilamida aniônica	alto
S-130	pó	poliacrilamida aniônica	alto
A-M47	emulsão	poliacrilamida aniônica	médio
A-M18	emulsão	poliacrilamida não-iônica	alto
NALCO 7128	emulsão	poliacrilamida catiônica	alto
A-D16	emulsão	poliacrilamida catiônica	baixo
A-D12	líquido	poliamida catiônica	baixo
Mogu1	pó	amido de milho	baixo

### 3.1.3. Equipamentos

Equipamentos diversos - Empregou-se nesta dissertação os seguintes equipamentos: medidor de eficiência de saturação (construído em vidro de acordo com o sugerido por BRATBY & MARAIS, 1975), medidor de tensão superficial Krüss modelo 8451, viscosímetro Brookfield modelo LTV, condutivímetro Conductivity Bridge modelo 31, pHmetro portátil Avalion PM-602, medidor de mobilidade eletroforética Rank Brother modelo LTD, centrífuga Wirowka WE-2 e "Teste de Jarros" Turbofloc-Júnior da Instrulab.

Unidade de FAD de laboratório - A Figura 9 mostra a unidade de FAD de laboratório do PPGEMM. O sistema consiste em um saturador e uma célula de flotação conectados entre si através de uma válvula que dispõe de um orifício de despressurização. A eficiência de saturação é aprimorada pela injeção do ar sob pressão através de uma placa porosa mergulhada no líquido. O saturador possui capacidade de 2 litros. A célula de flotação apresenta base quadrada com 8 cm de lado e uma altura de 24 cm. O volume resultante é de

1,5 litros. A célula possui dois orifícios próximos a base. Em um deles é realizada a conexão com o saturador. O outro permite a remoção do efluente clarificado. A agitação foi promovida através de um agitador magnético colocado abaixo da célula de flotação.

Saturador industrial - Este saturador é classificado como do tipo com bomba de reaeração e edutor. A Figura 10 mostra a disposição do saturador em relação ao tanque floto-decantador bem como a colocação da canalização e da bomba de reciclo interno.

Unidade industrial de floculação/floto-decantação -

A Figura 10 mostra em detalhe a unidade de floculação/floto-decantação da SAMRIG implantada pela Engenharia de Tratamento de Águas LTDA - ETA. O sistema responsável pela floculação das proteínas é composto por uma Calha Parshall, dois tanques de mistura rápida e dois tanques de agitação lenta. A unidade de floto-decantação é assim chamada por que permite ambas as opções de processo. Apresenta dimensões de comprimento, largura e altura de 10, 3,3 e 3,2 m respectivamente, o que fornece uma área superficial de  $33 \text{ m}^2$  e um volume  $105 \text{ m}^3$ . Quando opera por FAD, recicla parte do efluente clarificado para a saturação com ar. A injeção do fluido saturado no tanque de flotação é realizada através de 5 pontos. O primeiro está em contracorrente com a alimentação dos flocos de proteínas. Os demais estão dispostos próximo a base do tanque, formando os vértices de um retângulo situado na primeira metade da unidade. As proteínas flotadas são removidas através de um sistema contínuo de raspagem. Quando o sistema opera por decantação, toda a operação de reciclo e saturação do clarificado é desligada. As proteínas decantam e são removidas continuamente pelo fundo, através de um sistema de vasos comunicantes com o tanque pulmão de alimentação das centrífugas.

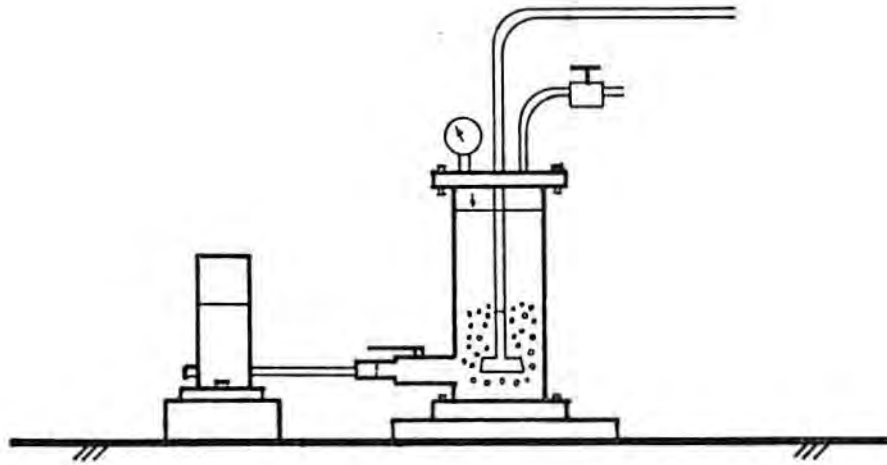


Figura 9 - Unidade de FAD em escala de laboratório do PPGEMM-UFRGS.

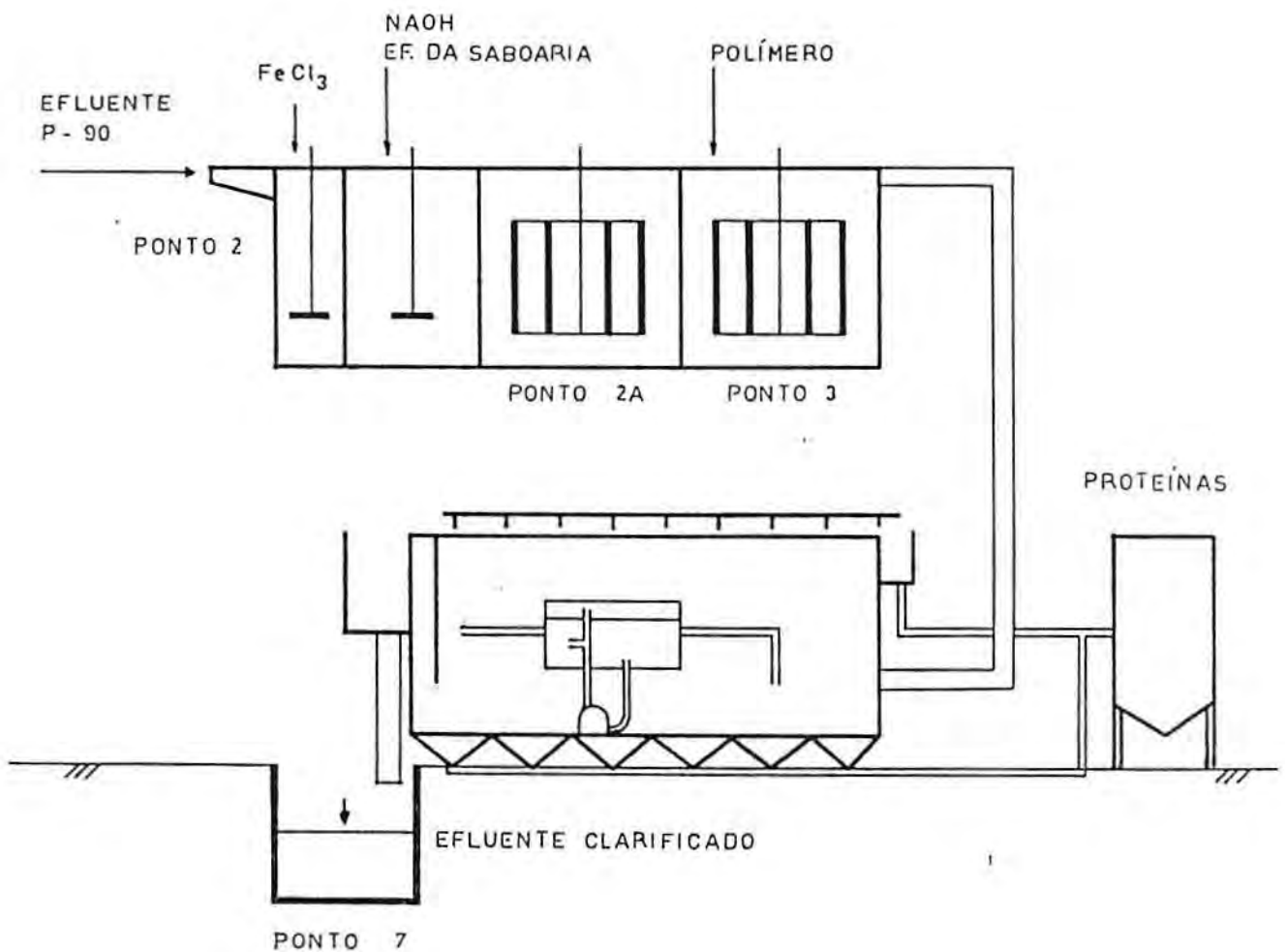


Figura 10 - Unidade de tratamento primário do efluente da SAMRIG.

### 3.2. Métodos

Os métodos de análises e procedimentos empregados na parte experimental desta dissertação são a seguir descritos.

#### 3.2.1. Análises

As análises realizadas nesta dissertação foram: sólidos sedimentáveis, sólidos totais, sólidos suspensos, proteínas, cinzas, carboidratos e DQO.

Determinou-se o valor de sólidos sedimentáveis do efluente pela sedimentação dos sólidos presentes em 1 litro de amostra durante o período de 1 hora no Cone de Imhoff. A concentração de sólidos totais foi obtida pelo secagem de um volume conhecido de efluente a 105 °C até peso constante. Na análises de sólidos suspensos, previamente separava-se os sólidos suspensos do sobrenadante por centrifugação a 5500 rpm durante 1 hora, para após secagem até peso constante.

As análises de proteínas foram realizadas pelo método de Kjeldahl (AOAC, 1980). O fator de multiplicação empregado para a relação nitrogênio-proteínas foi 6,25. Em análises do teor de proteínas do efluente, descontou-se do conteúdo de nitrogênio total o nitrogênio presente sob forma amoniacal. O teor de cinzas foi determinado com queima a 550 °C. O conteúdo de carboidratos foi calculado pela diferença dos sólidos totais do efluente e o teor de cinzas e proteínas. Análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram realizadas de acordo com o método do refluxo com dicromato de potássio (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1980).

#### 3.2.2. Caracterização físico-química

A caracterização físico-química do sistema solvente-soluto envolveu a medição das propriedades eletrocínéticas, molhabilidade e densidade das proteínas de soja bem como a

medição da tensão superficial, viscosidade e força iônica do efluente.

As propriedades eletroforéticas das proteínas de soja em função do pH foi medido em um zetameter da Rank Brother modelo LTD com a célula retangular. O método consistiu em promover a sedimentação das proteínas em pH 4,5, e então remover, através de uma pipeta, uma amostra do material sedimentado. Este material foi então diluído em água destilada a pH 4,5 em uma razão volumétrica de aproximadamente 1:500. A partir desta suspensão, ajustou-se o pH final do meio com NaOH ou HCl. Realizou-se no mínimo 20 leituras em cada pH. O potencial zeta foi calculado através da equação de Smoluchowski (HUNTER, 1981).

$$u_E = v_E / E \quad (12)$$

$$Z = (u_E * n) / E \quad (13)$$

onde:

Z = potencial zeta (V)

$u_E$  = mobilidade eletroforética ( $m^2/V.s$ )

$v_E$  = velocidade eletroforética (m/s)

E = campo elétrico (V/m)

n = viscosidade do meio ( $N.s/m^2$ )

E = permissibilidade (F/m)

Ensaio de partição líquido-líquido em um sistema água-querosene foram empregados na caracterização da hidrofobicidade das proteínas. A técnica consistiu em colocar quantidades aproximadamente iguais de efluente e querosene em uma proveta e agitar levemente. Após a agitação, as proteínas suspensas se distribuíam de acordo com a hidrofobicidade superficial. Caso se deslocavam da fase aquosa para a fase orgânica ou para interface água-querosene, eram consideradas hidrofóbicas. Se permaneciam na fase aquosa, eram consideradas hidrofílicas.

A densidade das proteínas foi determinada por picnometria. Previamente as pesagens, as proteínas do

efluente foram separadas por filtração em papel filtro analítico. Os resultados são uma média de 5 amostras.

A tensão superficial, viscosidade e força iônica do efluente foram medidas respectivamente em um medidor de tensão superficial Krüss modelo 8451, um viscosímetro Brookfield modelo LTV e um condutivímetro Conductivity Bridge modelo 31.

### 3.2.3. Desestabilização das proteínas

Estudos de desestabilização das proteínas por coagulação, floculação e sensitização foram realizados através de "Testes de Jarros" e de acordo com a técnica reportada por RUBIO em 1981.

"Testes de Jarros" foram realizados no "Turbofloc-Júnior", em ensaios simultâneos com 3 recipientes de 2 litros. A avaliação da agregação das proteínas foi realizada de forma visual.

A técnica reportada por RUBIO (1981) foi aplicada para o monitoramento dos sólidos suspensos agregados. Empregou-se um Becker de 500 ml, com defletores para controle da turbulência. As amostras foram coletadas a 3 cm do nível do efluente, após um período de 5 minutos nos estudos de coagulação e floculação e após um período de 2 minutos nos estudos de sensitização. A eficiência da agregação foi expressa pelo parâmetro "% de SS agregados" (F), válido tanto para os estudos de coagulação, floculação ou sensitização.

$$F_x = ((D_1 - D_x)/D_1) * 100 \quad (14)$$

$$D_1 = (C_1/C_o) * 100 \quad (15)$$

$$D_x = (C_x/C_o) * 100 \quad (16)$$

onde:

C - concentração de sólidos suspensos

D - dispersibilidade dos sólidos suspensos

Índice o - amostra inicial (alimentação).



Índice 1 - amostra tomada após um tempo  $t$  e uma altura  $h$  sem a adição de reagentes.

Índice  $x$  - amostra tomada após um tempo  $t$ , uma altura  $h$  e com uma determinada concentração de reagentes

A ordem de adição dos reagentes nos testes de desestabilização foi a seguinte:

coagulação:  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  - NaOH

floculação: NaOH - polímero

sensitização:  $\text{FeCl}_3$  - NaOH - polímero

#### 3.2.4. Ensaio de FAD e sedimentação em laboratório

Os testes de flotação foram realizados no equipamento anteriormente descrito na seção 3.1.3.. Procurou-se simular um sistema com reciclo de efluente de 30% e uma razão ar/sólidos de 0,013 a 0,014 mg/mg. Para alcançar esta razão ar/sólidos, empregou-se uma pressão de saturação de 3,5  $\text{kgf/cm}^2$  e um tempo de saturação de no mínimo 15 minutos (mínima necessária para promover uma eficiência de saturação superior a 90%). Ensaio de sedimentação foram executados em proveta de 2 litros. Tanto os ensaios de sedimentação como FAD foram realizados a temperatura ambiente.

Ambos os processos foram monitorados pela eficiência de remoção dos sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, sólidos totais, DQO e proteínas. Monitorou-se, também, a velocidade de deslocamento dos flocos ou da interface. Nos testes de FAD e sedimentação, a velocidade foi medida pelo Método de Oltmann (FITCH & STEVENSON, 1977). A partir das velocidades, calculou-se as áreas mínimas de processo através das equações 3 e 10 descritas nas seções 2.3.3. e 2.4.5 da revisão bibliográfica.

A ordem de adição dos reagentes nos diversos ensaios seguiu a seguinte seqüência ( $v$  = velocidade):

$v \times \text{pH}$ :  $\text{FeCl}_3$  - NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou Ef. Sab. - A-M13

$v \times \text{Conc.}$  A-M13:  $\text{FeCl}_3$  - NaOH - A-M13

- v x Conc. Oleato de Na:  $\text{FeCl}_3$  - NaOH - Oleato de Na
- v x a/s:  $\text{FeCl}_3$  - NaOH - A-M13
- v x tempo de agitação:  $\text{FeCl}_3$  - NaOH - A-M13
- v x Conc. Ef. Sab.:  $\text{FeCl}_3$  - Ef. Sab. + NaOH - A-M13
- v x Conc. Oleato de Na:  $\text{FeCl}_3$  - NaOH - A-M13 -Oleato de Na
- v x Conc. Goma:  $\text{FeCl}_3$  - Goma + NaOH - A-M13
- v x Conc. Óleo de Soja:  $\text{FeCl}_3$  - NaOH - A-M13 -Óleo de soja

Observação: Nos ensaios de FAD com polímeros, reparou-se que o tempo de agitação (magnética) influía sobre a qualidade dos flocos formados. Por esta razão, cuidou-se para injetar a água saturada sempre 30 s após a adição do polímero. Em testes com adição de coletores após o polímero, os coletores foram adicionados 30 s após a adição do polímero, e a água saturada 30 s após a adição do coletor.

### 3.2.5. Determinação da eficiência do saturador

A medida da eficiência do saturador industrial foi realizada através de uma modificação da técnica sugerida por BRATBY & MARAIS em 1975. Empregando o mesmo recipiente, BRATBY & MARAIS mediram os fluxos de ar precipitado e água saturada injetada, enquanto que neste trabalho mediu-se os volumes. A Figura 11 mostra esquematicamente as etapas do processo de medição. A seguinte equação permite obter a massa de ar precipitada ( $Ma'$  em mg/l):

$$Ma' = (x * pa) / y \quad (17)$$

onde:

x - volume de ar precipitado (ml)

y - volume de água saturada adicionada (l)

pa - peso específico do ar (mg/ml)

O valor teórico de ar que precipita ( $Ma$ ), dado pela Lei de Henry, em função da temperatura e da pressão foi determinado consultando tabelas ou diagramas, como o

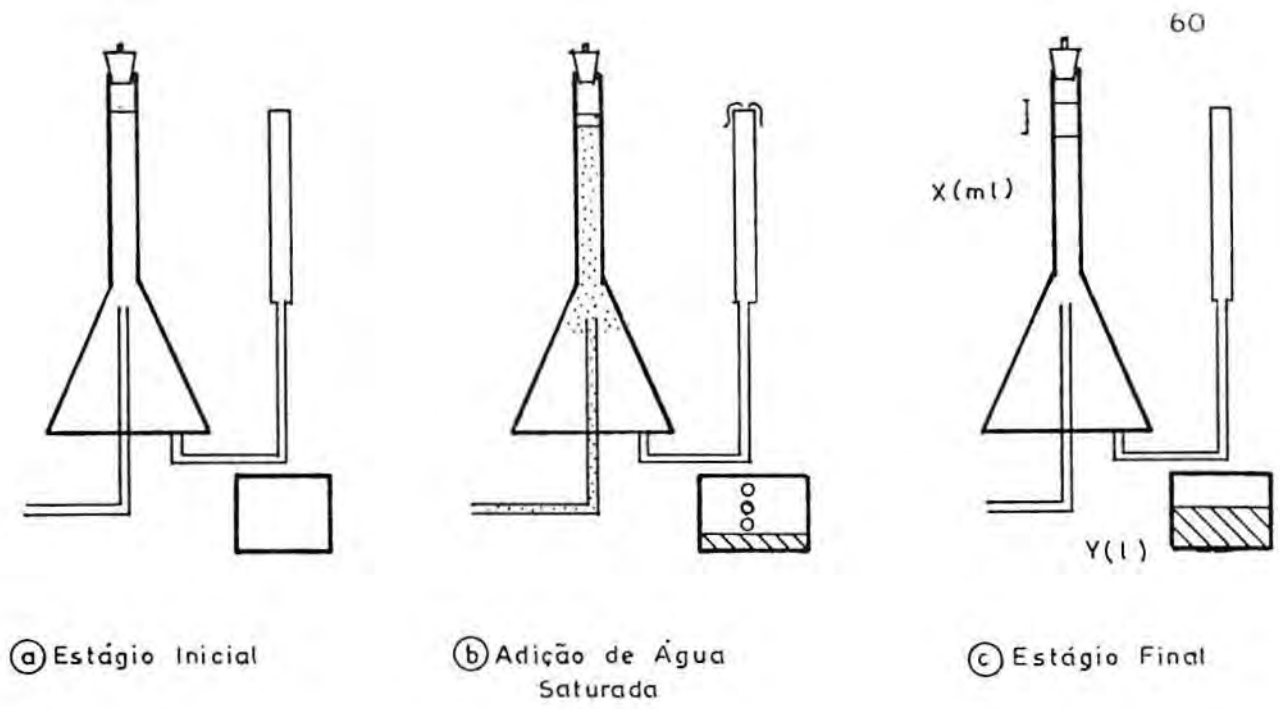


Figura 11 - Etapas da medição da eficiência do saturador.

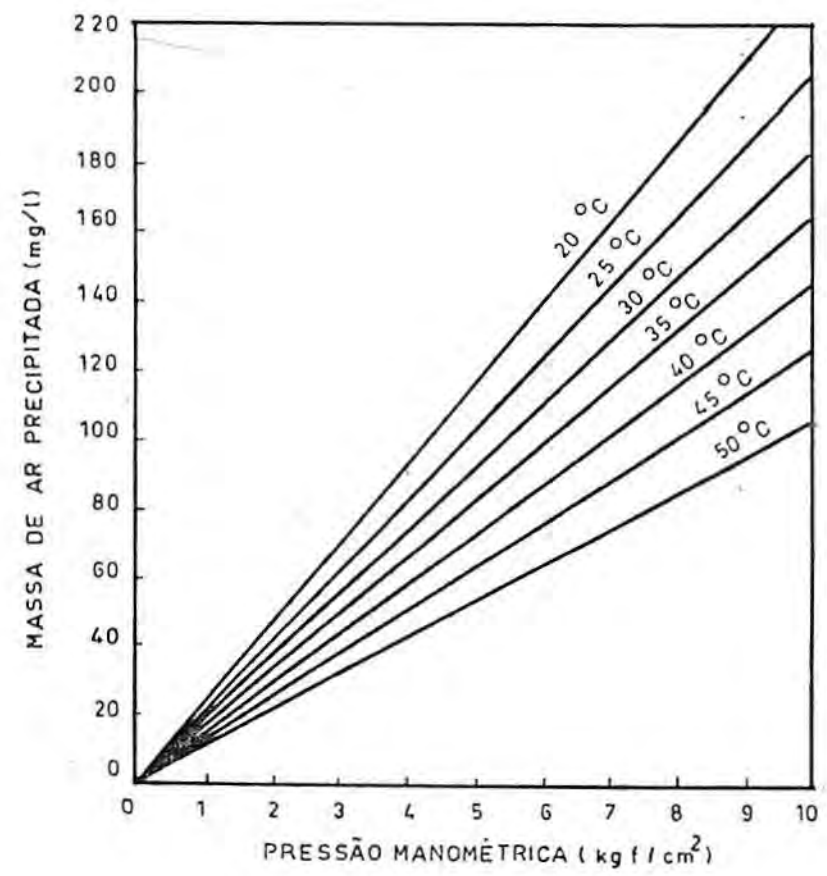


Figura 12 - Valor teórico, pela Lei de Henry, da massa de ar precipitada por litro de alimentação do saturador em função da pressão e da temperatura (BRATBY & MARAIS, 1975).

mostrado na Figura 12 (BRATBY & MARAIS, 1975). Calculou-se a eficiência do saturador a partir de:

$$E-SAT = (Ma'/Ma) * 100 \quad (18)$$

Na medição da eficiência do saturador da SAMRIG, anexou-se o aparelho numa constricção instalada na canalização do saturador para o tanque de FAD. A eficiência foi medida com água, aproveitando um período em que não havia produção de efluente.

### 3.2.6. Monitoramento da unidade industrial

O monitoramento da unidade industrial foi realizada através do acompanhamento pessoal, com auxílio da equipe de operação, e os dados foram registrados em planilhas de controle. As condições de operação foram determinadas através da observação direta nos equipamentos de leitura e a eficiência de processo foi medida através dos parâmetros sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, sólidos totais e DQO. Os locais de amostragem estão indicados na Figura 10, o procedimento de cálculo é detalhado na seção 3.3. e os métodos de amostragem estão a seguir relacionados.

Análise de sólidos sedimentáveis - amostragem simples de 1 litro de efluente, 4 a 6 vezes por turno nos ponto 3 e 7.

Análise de sólidos suspensos e sólidos totais - amostragem composta por turno, com coleta de 2 em 2 horas de aproximadamente 200 ml de efluente dos pontos 2 e 7.

Análise de DQO - amostragem composta por dia, com coleta de 4 em 4 horas de aproximadamente 200 ml de efluente nos pontos 2 e 7.

Os resultados são expressos por dia, através da ponderação dos valores dos turnos pela vazão de efluente tratado.

### 3.2.7. Estudo comparativo entre os processos FAD e sedimentação em planta industrial

Envolveu um estudo estatístico, com dados acumulados a longo prazo, dos processos FAD e sedimentação. O período escolhido foi de 10/05/90 a 15/10/90. Neste período, o processo de separação sólido-líquido era realizado ora por FAD ora por sedimentação, e as características do efluente permaneceram relativamente constantes. Totalizou-se 154 dias, distribuídos da seguinte maneira: 52 - FAD, 84 - decantação e 18 dias desprezados (devido a paradas ou ao tratamento do efluente de produção de proteínas concentradas, P-70). Os processos foram avaliados pela eficiência na remoção dos sólidos sedimentáveis e DQO. Calculou-se a média e o desvio padrão, e construiu-se histogramas da eficiência dos processos. A significância da diferença entre os resultados foi avaliado através de teste "t" (HAYS, 1963).

### 3.2.8. Estudo de circuitos alternativos

Simulou-se, em laboratório, o emprego de circuitos simples e conjugados para o tratamento do efluente. As operações de desestabilização das proteínas foram realizadas em Becker de 4 litros com agitação magnética. Separou-se as proteínas do clarificado primeiramente por sifonamento e, após, por filtração em papel filtro convencional. Sobre a torta de proteínas recuperadas, mediu-se a massa em base seca e o teor de proteínas, cinzas e carboidratos. Sobre o líquido clarificado, analisou-se o teor de sólidos suspensos, sólidos totais, proteínas, cinzas e carboidratos. Estas análises permitiram a montagem de balanços de massa.

### 3.3. Parâmetros de avaliação

Os processos empregados no tratamento do efluente foram avaliados através de fórmulas de eficiência. As seguintes equações foram empregadas para avaliar a eficiência dos processos FAD e sedimentação tanto em ensaios de laboratório como em planta industrial. A validade destas equações como parâmetros de eficiência será posteriormente discutida.

E-SD (%) - Eficiência na remoção de sólidos sedimentáveis

$$E-SD = 100 * ((SDa - f * SDc) / SDa) \quad (19)$$

onde:

SDa - sólidos sedimentáveis na alimentação, pt 3 (ml/l).

SDc - sólidos sedimentáveis no clarificado, pt 7 (ml/l).

E-SS (%) - Eficiência na remoção de sólidos suspensos

$$E-SS = 100 * ((SSa - f * SSc) / SSa) \quad (20)$$

onde:

SSa - sólidos suspensos na alimentação, pt 2 (g/l).

SSc - sólidos suspensos no clarificado, pt 7 (g/l).

E-ST (%) - Eficiência na remoção de sólidos totais

$$E-ST = 100 * ((STa - f * STc) / STa) \quad (21)$$

onde:

STa - sólidos totais na alimentação, pt 2 (g/l).

STc - sólidos totais no clarificado, pt 7 (g/l).

E-DQO (%) - Eficiência na redução da DQO

$$E-DQO = 100 * ((DQOa - f * DQOc) / DQOa) \quad (22)$$

onde:

DQOa - DQO da alimentação, pt 2 (mg/l).

DQOc - DQO do clarificado, pt 7 (mg/l).

E-P (%) - Eficiência na remoção de proteínas

$$E-P = 100 * ((Pa - f * Pc) / Pa) \quad (23)$$

onde:

Pa - teor de proteínas da alimentação, pt 2 (% em massa).

Pc - teor de proteínas do clarificado, pt 7 (% em massa).

O fator  $f$  pode assumir dois significados. Se o objetivo for avaliar a eficiência de clarificação do efluente, considera-se  $f$  igual a 1. No entanto, se a avaliação levar em conta o balanço de fluxos do sistema, o valor de  $f$  será dado por:

$$f = 1 - (Vc / Va) \quad (24)$$

onde:

Vc - vazão de alimentação das centrífugas ( $m^3/h$ ).

Va - vazão de alimentação na Calha Parshall ( $m^3/h$ ).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de expor e discutir os resultados experimentais deste trabalho de pesquisa, dividiu-se este capítulo nos seguintes tópicos: caracterização do efluente, desestabilização das proteínas do efluente, estudos de FAD e sedimentação em laboratório, estudos de FAD e sedimentação em planta industrial e estudo de circuitos alternativos.

### 4.1. Caracterização do efluente

As características do efluente que alimenta a unidade de floculação/floto-decantação não são constantes. As variações das propriedades químicas, físicas e físico-químicas estão intimamente vinculadas ao processo de produção de proteínas isoladas e à atividade do biodigestor acidogênico. Diversos são os motivos que influem na atividade do biodigestor e, portanto, na insolubilização das proteínas. Os mais importantes são a concentração, temperatura e vazão do efluente proveniente da fábrica de produção de proteínas isoladas. A temperatura influi na atividade da população de bactérias e a vazão acarreta modificações no tempo de residência do efluente dentro do biodigestor. A Tabela III resume as principais características do efluente da SAMRIG após a biodigestão e a Tabela IV as principais características das proteínas de soja suspensas no efluente.

O efluente em estudo é uma suspensão aquosa que apresenta uma elevada carga orgânica. O resíduo seco é composto, essencialmente, por matéria inorgânica solúvel, carboidratos solúveis e moléculas de proteínas e de glicoproteínas suspensas, microsuspensas e solúveis.



Tabela III - Características do efluente procedente do processo de fabricação de proteínas isoladas após a biodigestão acidogênica.

Cor	-	amarelo a amarelo pardo
Temperatura	-	35 a 40 °C
pH	-	3,4 a 3,6
Viscosidade (35 °C)	-	1,0 cp
Tensão superficial (35 °C)	-	45 mN/m
Condutividade (35°C)	-	4,5 Mohs
Sólidos totais	-	7 a 15 g/l
Sólidos suspensos	-	0,8 a 1,8 g/l
Teor de proteínas (b.s.)	-	20 a 25 %
Teor de cinzas (b.s.)	-	20 a 30 %
Teor de carboidratos (b.s.)	-	50 a 60 %
Demanda química de oxigênio	-	7.000 a 27.000 mg/l

Tabela IV - Características das proteínas de soja suspensas no efluente.

Cor	-	branca
Tamanho	-	menor do que 5 $\mu$ m
Densidade	-	1,07
Ponto isoelétrico	-	pH entre 3,7 a 4,5
Partição líquido-líquido	-	hidrofílicas

Nas condições de alimentação, mostradas na tabela IV, o material suspenso apresenta-se disperso. A estabilidade do material suspenso do efluente biodigerido pode ser decorrente do mecanismo eletrostático e/ou do mecanismo de estabilização estérica. Repara-se também, que no máximo 20% dos sólidos presentes estão sob forma suspensa e, portanto, capazes de serem removidos por processos de separação sólido-líquido como FAD e sedimentação.

Estudos eletrocinéticos, mostrados na Figura 13, mostram que dentro do intervalo de pH de 3,4 a 3,6, o potencial zeta é da ordem de +5 mV. Deve-se levar em conta, ainda, a alta força iônica do efluente, devido a adição de eletrólitos em mudanças no pH no processo de produção de proteínas isoladas. Todavia, estes eletrólitos, predominantemente monovalentes ( $\text{Na}^{+1}$  e  $\text{Cl}^{-1}$ ), não são capazes de comprimir efetivamente a dupla camada elétrica desenvolvida em solução, que permitiria a coagulação das proteínas. Este fato mostra, que nestas condições, as proteínas permanecem suspensas em função do mecanismo de estabilização estérica, promovido pela presença de carboidratos e proteínas de baixo peso molecular na solução.

A Figura 14 mostra a sedimentação natural das proteínas de soja, somente com ajuste do pH. As proteínas de soja suspensas no efluente, com densidade relativa a água de 1,07, sedimentam predominantemente na faixa de pH de 3,7 a 4,5, com estreita correlação com o ponto isoelétrico. Neste ponto, em que as partículas não apresentam carga superficial, as forças de atração superam as forças de repulsão, havendo a desestabilização parcial das proteínas do efluente. A desestabilização das proteínas no ponto isoelétrico somente de forma parcial, permanecendo grande parte ainda sob forma suspensa, novamente confirma que a estabilidade das proteínas suspensas no efluente também esteja sob influência do mecanismo de estabilização estérica.

O potencial zeta em função do pH do meio foi medido em diversas oportunidades, pois observou-se freqüentes variações nas propriedades interfaciais das proteínas. A Figura 13 mostra o comportamento eletrocinético das proteínas de soja de três amostras colhidas aleatoriamente, na qual apresentaram o ponto isoelétrico (PIE) em pH 3,8\*, 4,3 e 4,4. Estes valores aproximadamente coincidem com o ponto isoelétrico das principais frações das proteínas de

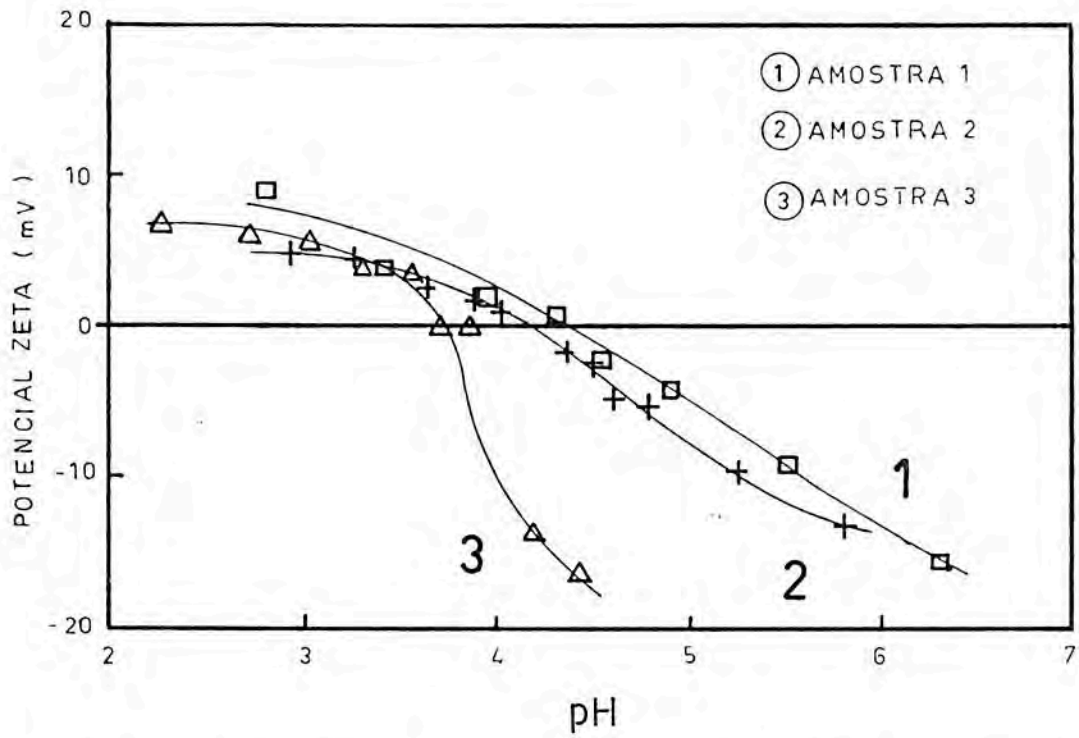


Figura 13 - Potencial zeta das proteínas de soja do efluente em função do pH (\* Curva 1 e 2, efluente biodigerido a 35 °C; Curva 3, efluente biodigerido a 50 °C).

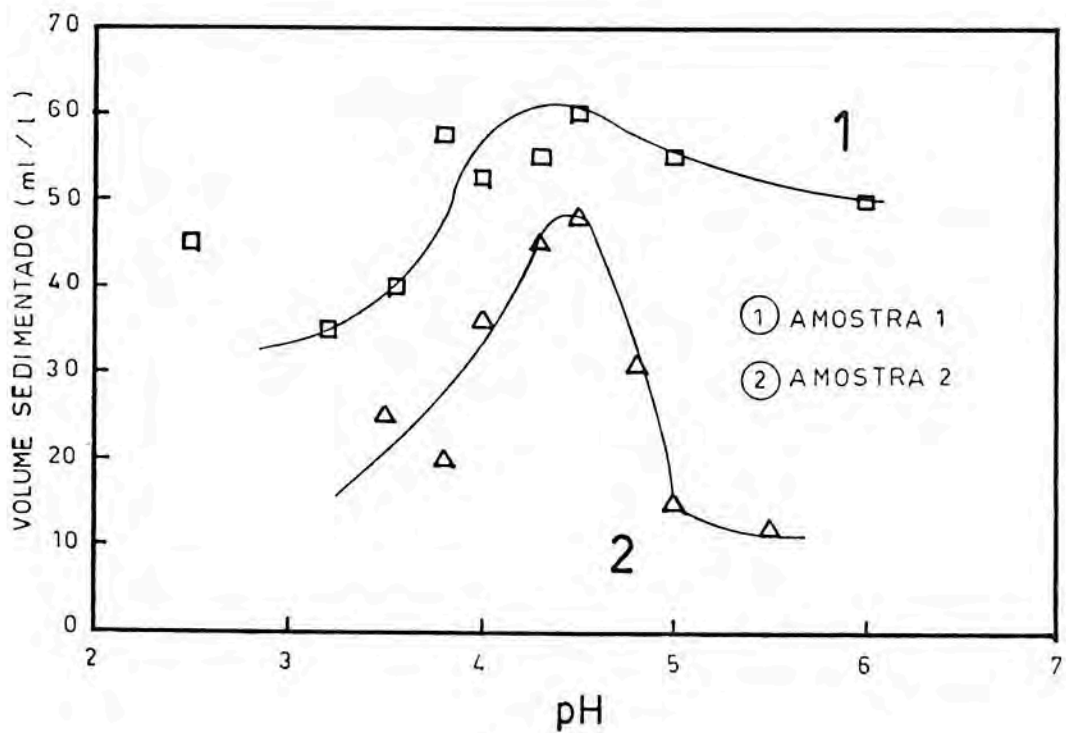


Figura 14 - Volume de proteínas de soja sedimentadas no Cone de Imhoff em função do pH.

soja, globulinas, que apresentam PIE em pH 4,5 (PEARSON, 1983). GRABENBAUER (1981) e PETENATE (1982) mediram as propriedades eletrocinéticas das proteínas da soja americana em função do pH e encontraram o ponto isoelétrico em pH 4,9. Entretanto, deve-se considerar que estes autores trabalharam com as proteínas recuperadas no processo de produção de proteínas isoladas (predominantemente proteínas do grupo 7S, 11S e 15S) enquanto que, neste trabalho, as proteínas em estudo são as perdidas no processo de produção de proteínas isoladas (grupos 2S e 7S). Estas proteínas sofreram, ainda, um processo de biodigestão em meio ácido, que altera significativamente as propriedades físico-químicas do sistema.

Entretanto, como referido, somente através do ajuste do pH para o ponto isoelétrico, não se consegue, eficientemente, remover as proteínas do efluente. As proteínas menores e mais leves, estabilizadas estericamente, não sedimentam. As maiores decantam muito lentamente e são demasiadamente hidrofílicas para responderem efetivamente à FAD. Devido a estes fatores, o emprego de agentes coagulantes e floculantes para a desestabilização é fundamental.

#### 4.2. Desestabilização das proteínas do efluente

A desestabilização das proteínas de soja do efluente e sua agregação em coágulos ou flocos é de suma importância no tratamento primário do efluente. Esta etapa é responsável pela clarificação do efluente e pela cinética do processo de separação sólido-líquido aplicado. Estes estudos foram realizados por coagulação, floculação e sensitização. O objetivo é a determinação do melhor procedimento para a desestabilização das proteínas com o menor consumo de reagentes.

A desestabilização no ponto isoelétrico é a forma mais eficiente de se remover as proteínas do efluente em estágio

único (ver posteriormente seção 4.6.). Entretanto, paralelamente aos estudos realizados em pH 4,5 (PIE), realizou-se testes em pH 3,8 para verificar a viabilidade de uma economia de NaOH. Observa-se que esta faixa de variação do pH, de 3,8 a 4,5, que aparentemente é pequena, na realidade está associada a um alto consumo de NaOH. O efluente se comporta como uma solução tampão, devido à formação de ácido acético e acetato de sódio durante a biodigestão.

#### 4.2.1. Coagulação

Os estudos de coagulação, apresentados nas Figuras 15 e 16, foram realizados com o emprego dos sais hidrolisáveis  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em pH 3,8 e 4,5. A cogulação dos sólidos suspensos com  $\text{FeCl}_3$  foi bem mais efetiva do que com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em ambos valores de pH, confirmando a capacidade dos hidróxidos de ferro apresentarem uma cinética mais rápida de coagulação, um intervalo mais amplo do pH de aplicação e a formação de flocos mais pesados (BRATBY, 1980). Provavelmente, o processo de adsorção seja ainda favorecido por interações específicas dos cátions  $\text{Fe}^{+3}$  com grupos superficiais das proteínas de soja estabilizadas estericamente.

Os resultados também mostram que na concentração crítica de  $\text{FeCl}_3$ , cerca de 200 a 250 mg/l, a remoção dos sólidos suspensos foi da ordem de 85 a 90% em ambos valores de pH, e que dosagens mais elevadas de reagentes não promoveram uma significativa melhora na clarificação do efluente. Observou-se, no entanto, que em dosagens de 300 mg/l a configuração dos coágulos apresenta-se maior e mais consistente.

O regime de sedimentação das proteínas coaguladas claramente se situa no regime de sedimentação por zona e posteriormente compressão (ver Figura 6, caso b; SCHLAUCH, 1981). A distinção da interface sólido-líquido é nítida.

#### 4.2.2. Flocculação

As Figuras 17 e 18 mostram os estudos de flocculação realizados com os polímeros comerciais A-M13, NALCO 7128 e amido de milho. De modo geral, a desestabilização com polímeros não foi efetiva, muito aquém da obtida com sais hidrolisáveis. Somente o polímero A-M13, poliacrilamida aniônica, mostrou algum resultado, flocculando cerca de 20% das proteínas em pH 4,5 e 30% em pH 3,8. A maior desestabilização em pH 3,8, deve-se, provavelmente, a contribuição do mecanismo de interação eletrostático na adsorção polímero-proteína.

#### 4.2.3. Sensitização

Os estudos de sensitização procuraram otimizar a cinética de sedimentação e conferir hidrofobicidade aos flocos de proteínas coagulados com  $\text{FeCl}_3$ . As Figuras 19 e 20 mostram os resultados de agregação dos sólidos suspensos do efluente, com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , em função da concentração de diversos polímeros comerciais.

As poliacrilamidas aniônicas, A-M13 e S-130, apresentaram os melhores resultados em ambos valores de pH. O emprego de 2 mg/l destes polímeros promove a formação de flocos individualizados, grandes, resistentes e que sedimentam em regime de clarificação de flocculados (TALMAGE & FITCH, 1977). A visualização da interface não é nítida até que os flocos entrem em regime de sedimentação por zona (ver Figura 6, caso a; SCHLAUCH, 1981). Os resultados dos estudos de sensitização com poliacrilamidas aniônicas mostram a importância da heterocoagulação das proteínas com hidróxidos de ferro para adsorção dos polímeros. A forte atração entre as proteínas coaguladas com hidróxidos de ferro e os polímeros aniônicos pressupõe uma alta contribuição do mecanismo eletrostático, pois os hidróxidos de ferro apresentam ionização positiva no intervalo de pH empregado.

O polímero NALCO 7128, poliacrilamida catiônica, mostrou-se sensível ao pH do meio. Em pH 3,8, os resultados são praticamente nulos. Em pH 4,5, a agregação foi efetiva, porém a obtenção de resultados equivalentes aos alcançados com poliacrilamidas aniônicas apresentou baixa reprodutibilidade. O mecanismo eletrostático também explica o comportamento deste polímero. Em pH 3,8, tanto as proteínas como os hidróxidos de ferro estão com carga positiva ou nula, em repulsão com a carga do polímero. Em pH 4,5, o balanço de cargas entre as proteínas e os hidróxidos de ferro determina a resposta do polímero à sensitização.

O emprego do polímero natural amido de milho, com características aniônicas, não foi satisfatório na sensitização das proteínas. Melhores resultados foram alcançados em pH 3,8, porém muito aquém dos alcançados com polímeros sintéticos. A ineficiência do polímero natural amido de milho na floculação e na sensitização provavelmente é decorrente do seu baixo peso molecular, equivalente aos das proteínas, não promovendo a formação de pontes efetivas. O caráter hidrofílico deste composto pode ser ainda um outro fator relevante.

A Tabela V apresenta o comportamento em "Testes de Jarros" de diversos polímeros comerciais, juntamente com as dosagens de aplicação e resposta aos testes de partição líquido-líquido. Os polímeros que apresentaram melhores resultados foram as poliacrilamidas aniônicas de alto peso molecular (cerca de 1.000.000 u.m.a.), em dosagens de 2 a 3 mg/l. Os resultados mostram que a qualidade da floculação é diretamente traduzida em hidrofobicidade dos flocos, pois as proteínas possuem maior afinidade entre si do que com a água. Este comportamento terá fundamental importância na próxima seção, que trata dos estudos de FAD dos flocos de proteínas. A Tabela VI complementa os estudos de hidrofobização das proteínas através do emprego de polímeros, relacionando a hidrofobicidade com a concentração do polímero A-M13.

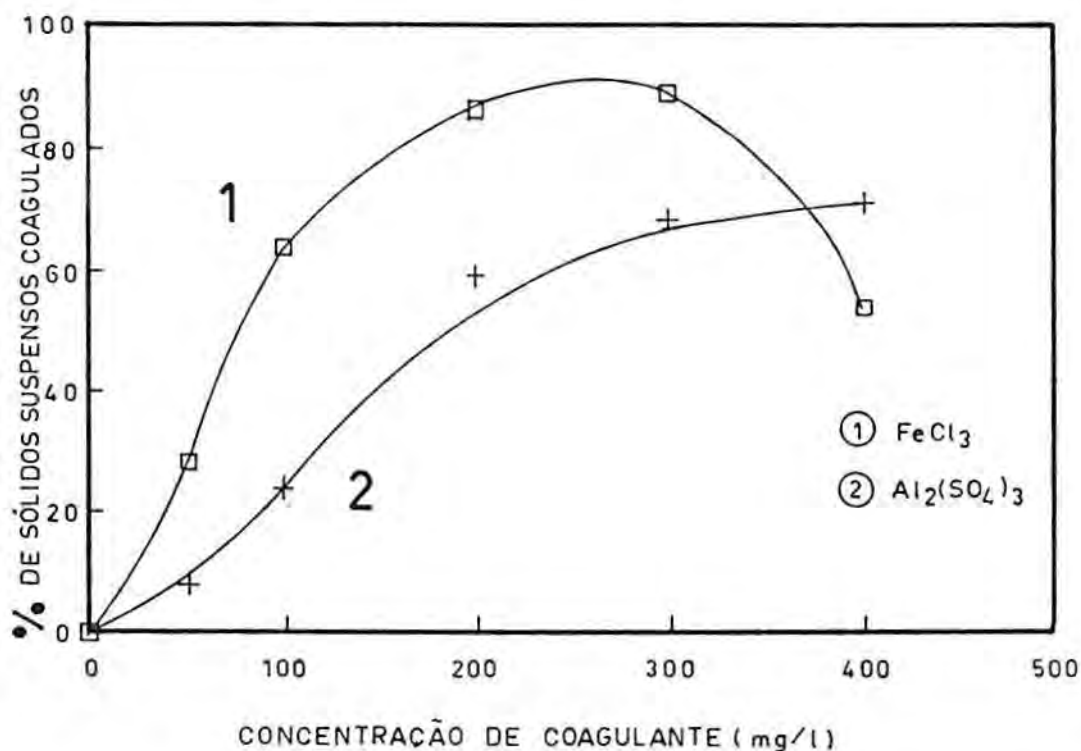


Figura 15 - Efeito da concentração de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na coagulação dos sólidos suspensos do efluente em pH 3,8.

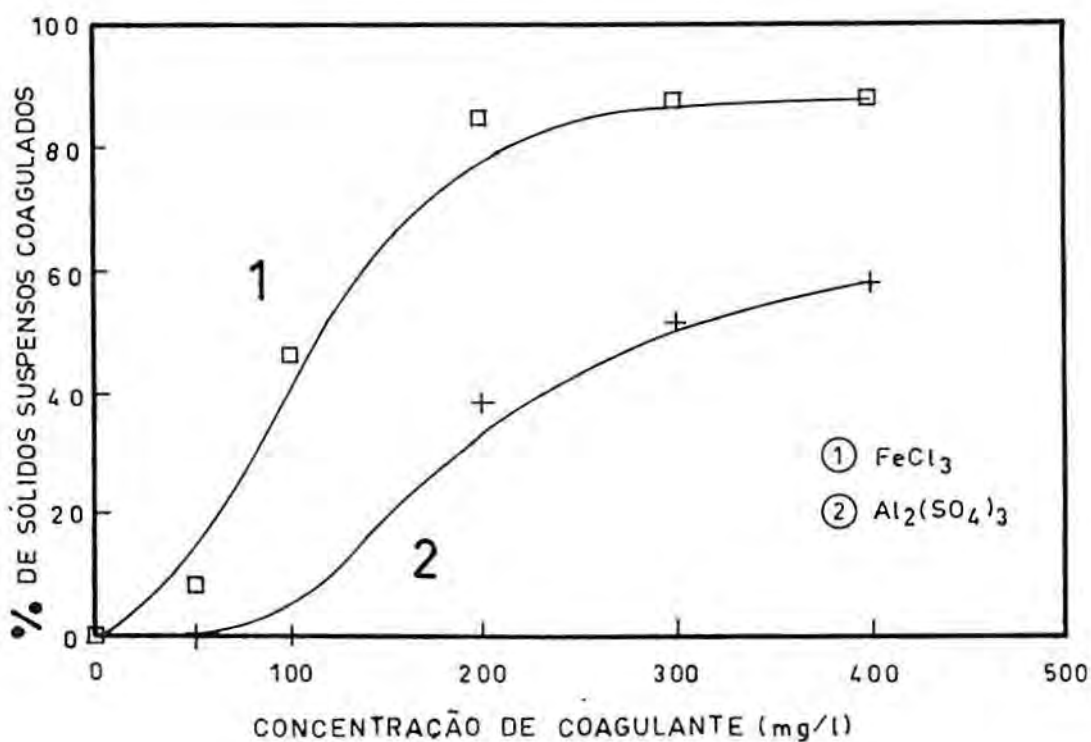


Figura 16 - Efeito da concentração de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na coagulação dos sólidos suspensos do efluente em pH 4,5.



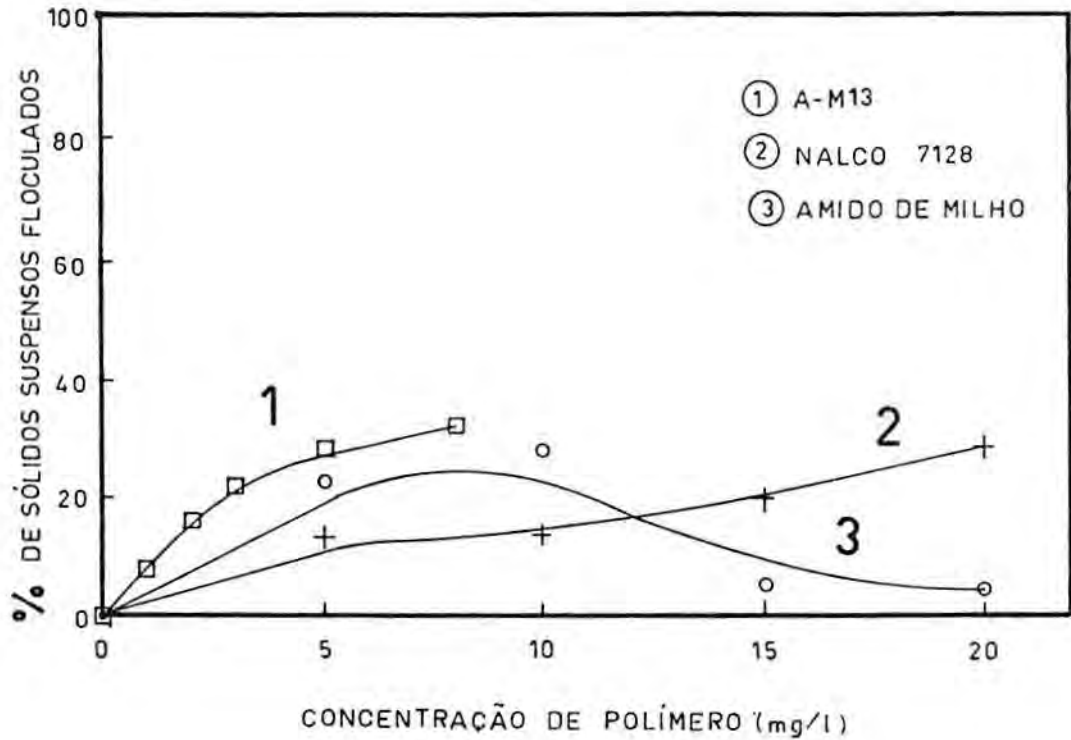


Figura 17 - Efeito da concentração de polímeros na floculação dos sólidos suspensos do efluente em pH 3,8.

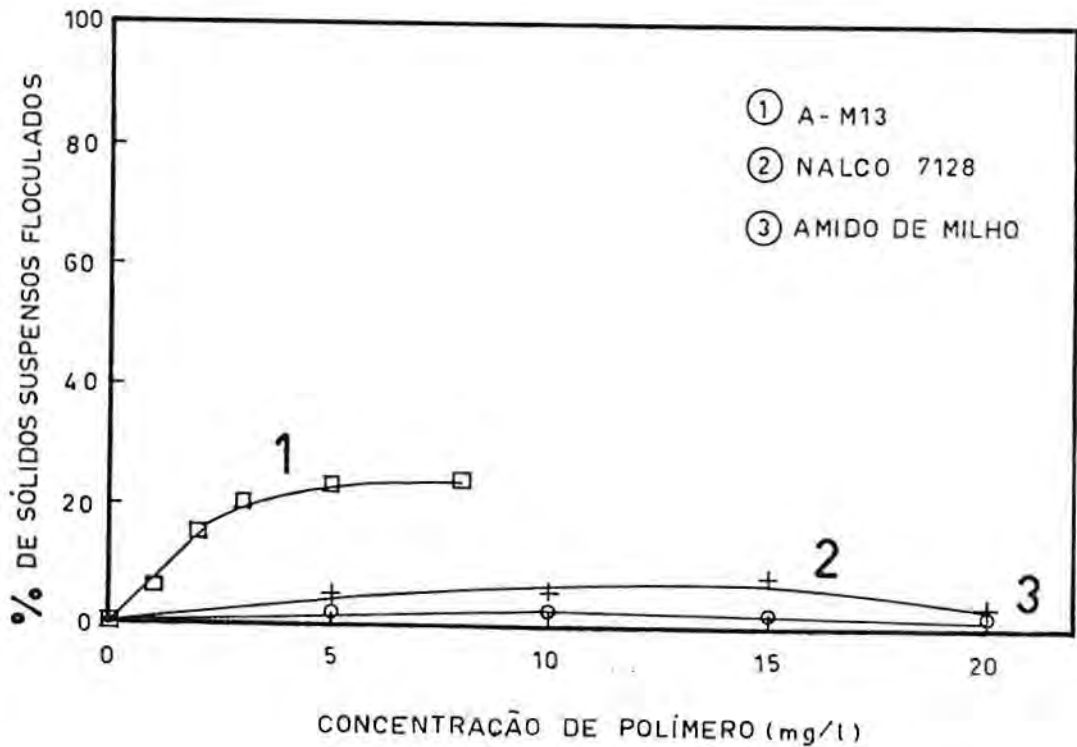


Figura 18 - Efeito da concentração de polímeros na floculação dos sólidos suspensos do efluente em pH 4,5.

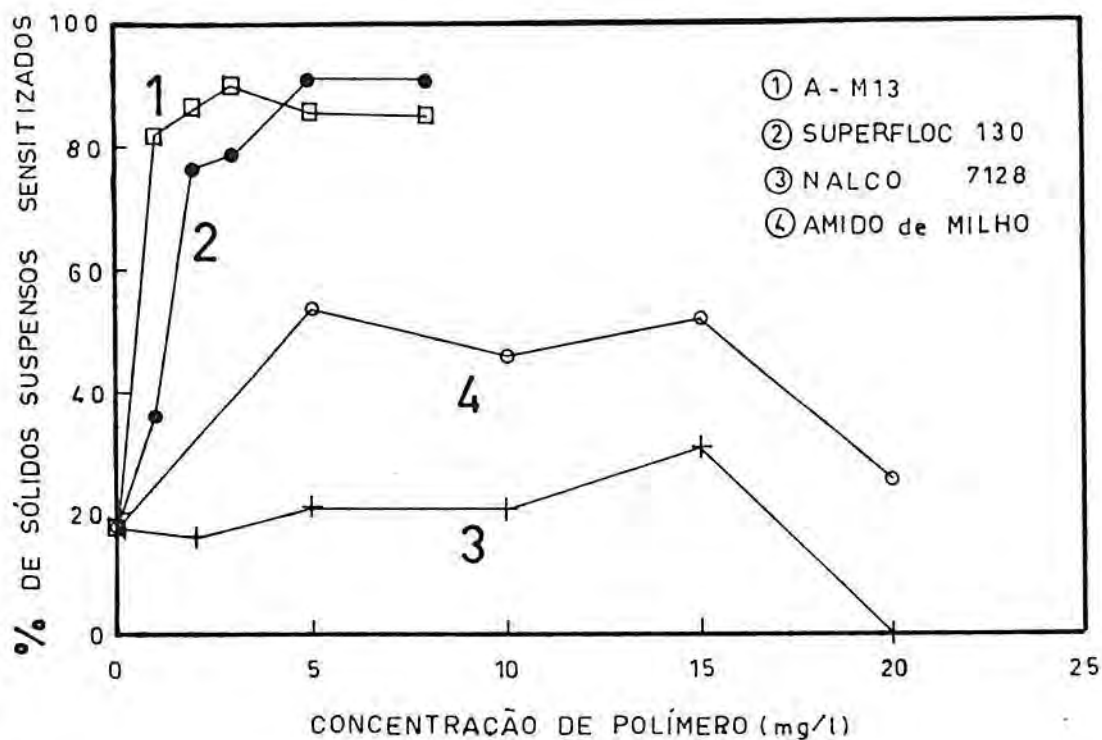


Figura 19 - Efeito da concentração de polímeros na sensitização dos sólidos suspensos do efluente com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  em pH 3,8.

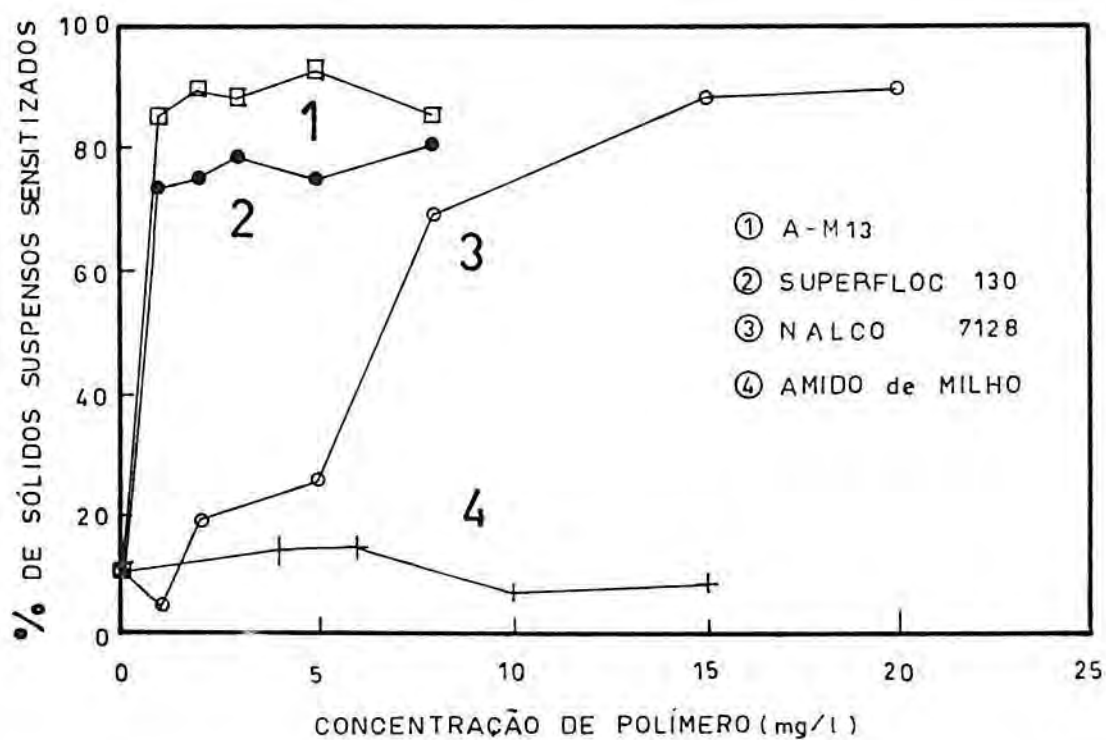


Figura 20 - Efeito da concentração de polímeros na sensitização dos sólidos suspensos do efluente com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  em pH 4,5.

Tabela V - Resultados de "Testes de Jarros" com diversos polímeros vendidos no comércio. Condições de sensitização: 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , pH 4,5.

Polímero	Característica	Qual. Floc.	Dosagem (mg/l)	L/L
A-M13	poliacrilamida aniônica	ótima	2 - 3	Q
ELFLOC-370	poliacrilamida aniônica	ótima	2 - 3	Q
S-130	poliacrilamida aniônica	ótima	2 - 3	Q
A-M47	poliacrilamida aniônica	boa	15 - 20	Q
A-M18	poliacrilamida não-iônica	ruim	15 - 20	A
NALCO 7128	poliacrilamida catiônica	ruim	15 - 20	A
A-D16	policrilamida catiônica	nula	-	A
A-D12	poliamida catiônica	nula	-	A

Tabela VI - Resultados de partição líquido-líquido dos flocos de proteínas em diversas concentrações do polímero A-M13. Condições de sensitização: 300 mg/l  $\text{FeCl}_3$ , pH 4,5.

Dosagem de A-M13	Qualid. Floc.	L/L
0 mg/l	Nula	A
1 mg/l	Boa	A/Q
2 mg/l	Ótima	Q
3 mg/l	Ótima	Q
5 mg/l	ótima	Q

A - flocos hidrofílicos

Q - flocos hidrofóbicos

### 4.3. Estudos de FAD e sedimentação em laboratório

Esta seção foi dividida nos seguintes tópicos: efeito das variáveis físico-químicas, efeito das variáveis físicas, efeito da adição do efluente da saboaria, estabelecimento de parâmetros de referência e análise comparativa entre os processos. Apesar da ênfase dos primeiros três tópicos ao processo FAD, deve-se ressaltar que as melhores condições físico-químicas encontradas beneficiarão também ao processo de sedimentação. O estabelecimento de parâmetros de referência teve como objetivo determinar a validade dos parâmetros desenvolvidos na seção 3.3., bem como estabelecer, em condições ideais de laboratório, parâmetros para avaliar os processos aplicados em planta industrial. O estudo comparativo procurou determinar o processo mais efetivo sob condições ideais de laboratório.

#### 4.3.1. Efeito das variáveis físico-químicas

A Figura 21 mostra o efeito do pH na velocidade de flotação dos flocos de proteínas. Utilizando tanto NaOH como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para ajuste do pH, o comportamento foi semelhante. A curva é altamente sensível ao pH, apresentando a taxa mais elevada em pH 4,5. Este valor corresponde com o ponto isoelétrico das proteínas de soja, que isentas de cargas, apresentam máxima hidrofobicidade. O emprego do efluente da saboaria como corretivo de pH promoveu a translação da curva para um valor de pH mais ácido.

A Figura 22 mostra a velocidade de flotação em função da concentração do polímero A-M13 após a adição de 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ . Este polímero, poliacrilamida aniônica, permite um grande aumento na cinética do processo. Isto se deve a capacidade deste reagente, quando aplicado próximo ao ponto isoelétrico, em hidrofobizar os flocos de proteínas coagulados, como mostrado na Tabela VI.

A Figura 23 apresenta o efeito do coletor aniônico oleato de Na na flotação dos coágulos de proteínas. Apesar de haver um pequeno acréscimo na velocidade de flotação em concentrações próximas a  $3 \times 10^{-4}$  Molar, o emprego deste coletor não promove uma efetiva hidrofobização das proteínas e um significativo aumento na velocidade de flotação. Este fato pode ser explicado pelo baixo peso molecular da cadeia orgânica, 305 u.m.a., que por ser muito inferior à dimensão das cadeias de proteínas, adquire uma conformação em solução que não permite uma efetiva adesão das microbolhas. Deve-se ressaltar, também, que a concentração micelar crítica (CMC) deste surfactante em água é da ordem de  $6 \times 10^{-4}$  Molar (ROSEN, 1978). A partir desta concentração ocorre preferencialmente a formação de micelas em lugar da adsorção partícula-tensoativo.

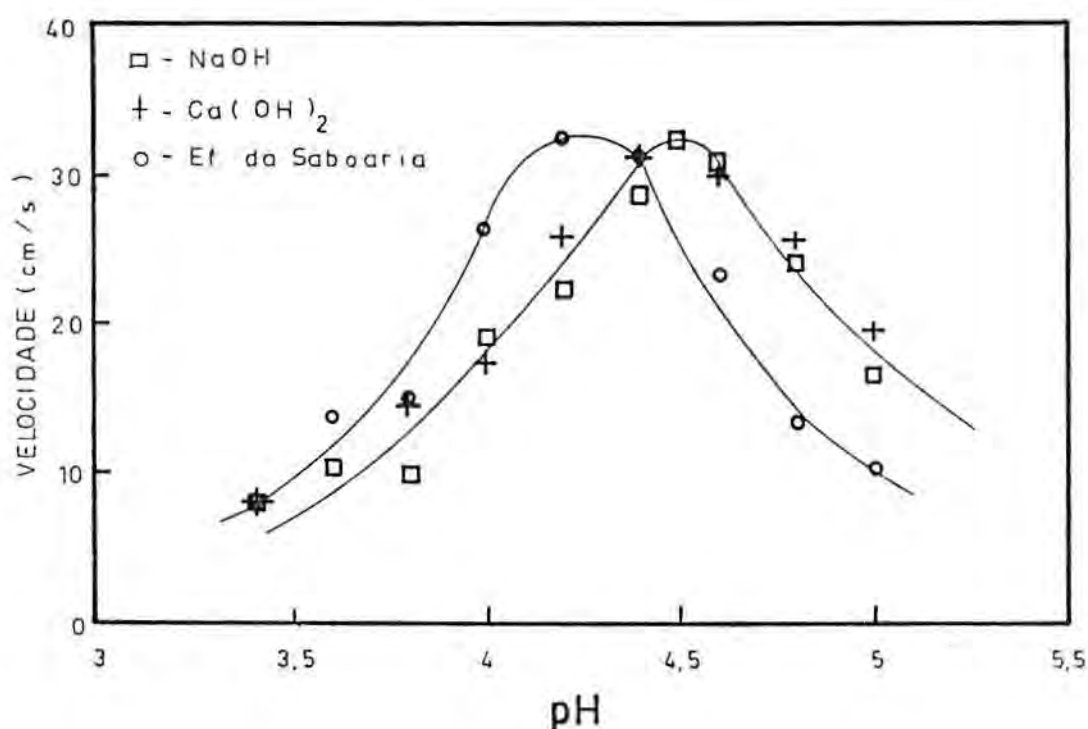


Figura 21 - Efeito do pH na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (sensitizados com 300 mg/l de FeCl<sub>3</sub> e 2 mg/l de A-M13).

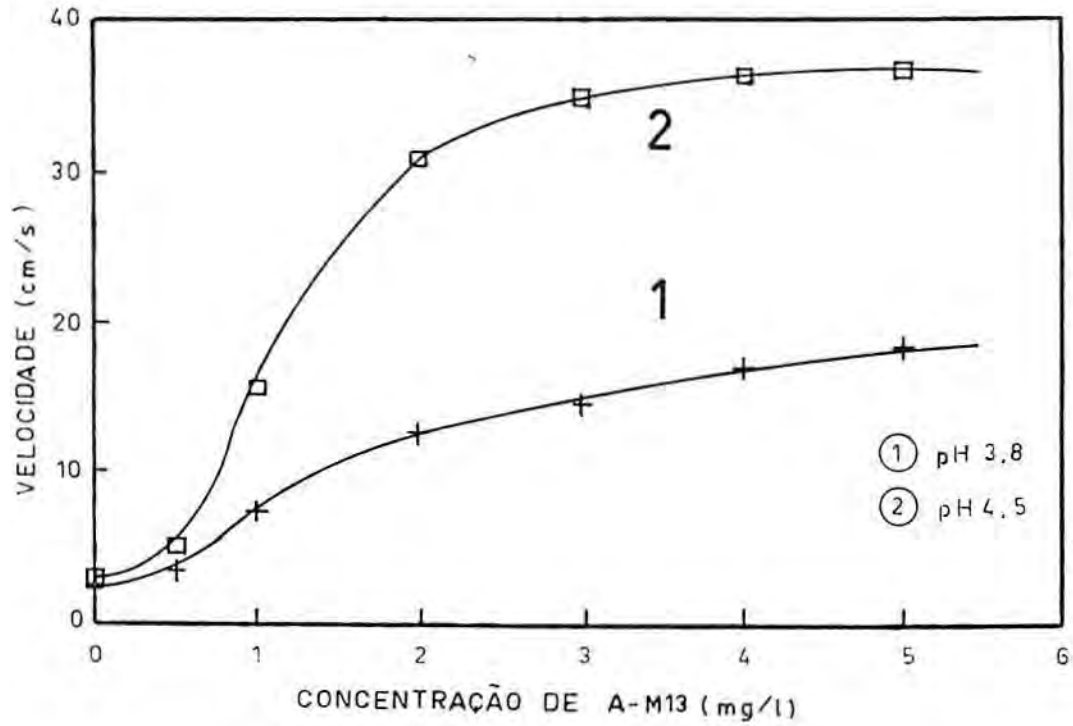


Figura 22 - Efeito da concentração do polímero A-M13 na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (coagulados com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ ).

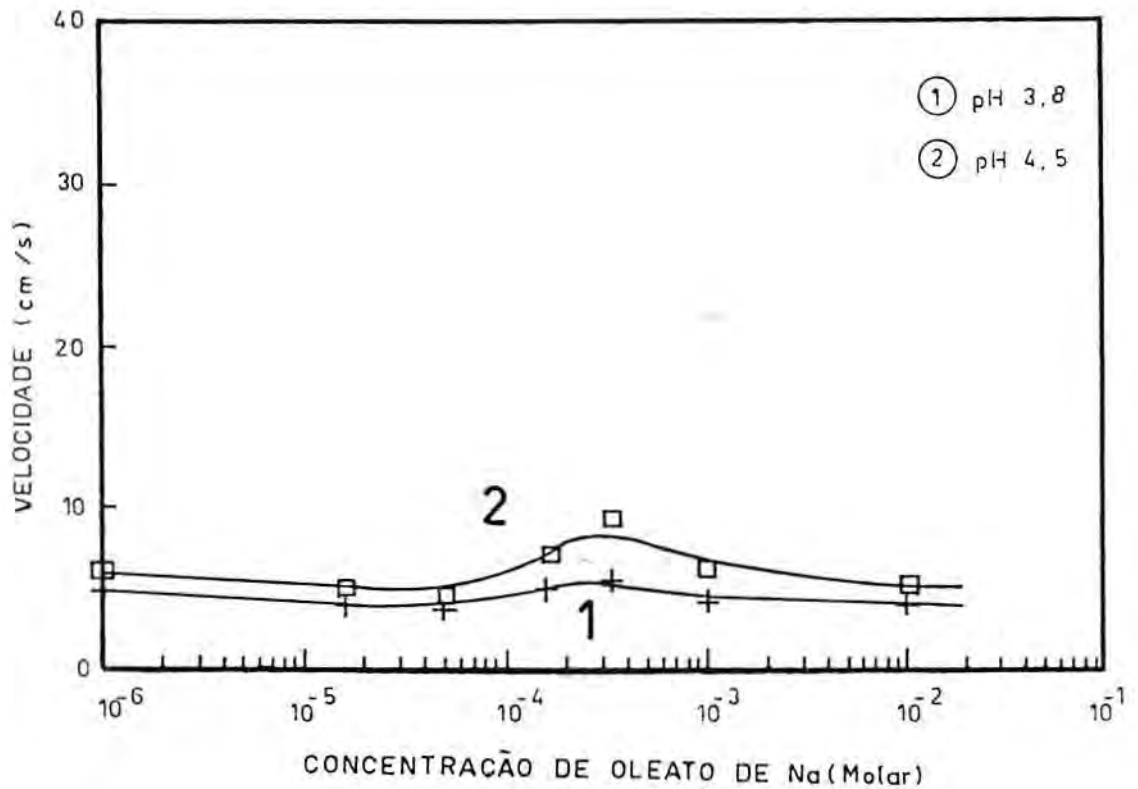


Figura 23 - Efeito da concentração do coletor oleato de sódio na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (coagulados com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ ).

#### 4.3.2. Efeito das variáveis físicas

A Figura 24 mostra a velocidade de flotação dos flocos de proteínas em função da razão ar/sólidos aplicada. Constata-se que, no caso das proteínas de soja agregadas por sensitização, velocidades altas de flotação são obtidas com razão ar/sólidos acima de 0,010 mg/mg. Estudos realizados por BRATBY e MARAIS (1977), com lodo ativado e algas, encontraram necessidade de razões ar/sólidos na mesma ordem de grandeza. Deve-se ressaltar, no entanto, que o parâmetro razão ar/sólidos parece estar vinculado a hidrofobicidade dos flocos. Ensaio experimentais mostraram que sistemas hidrofílicos (proteínas somente coaguladas) necessitam maior quantidade de ar por unidade de massa de sólidos. Este fato parece estar vinculado ao maior aproveitamento do ar disponível pelos flocos superficialmente hidrofóbicos do que pelos coágulos superficialmente hidrofílicos.

O regime hidrodinâmico empregado na agregação das proteínas é uma outra variável de significativa influência sobre a qualidade final dos flocos. A Figura 25 mostra o efeito do tempo de agitação, em regime turbulento, sobre a velocidade de flotação. Um tempo de agitação elevado anteriormente a adição do ar destrói os flocos. Isto se deve à modificações na conformação, ou até mesmo quebra, das cadeias dos polímeros adsorvidos pela agitação, com conseqüente redução da hidrofobicidade.

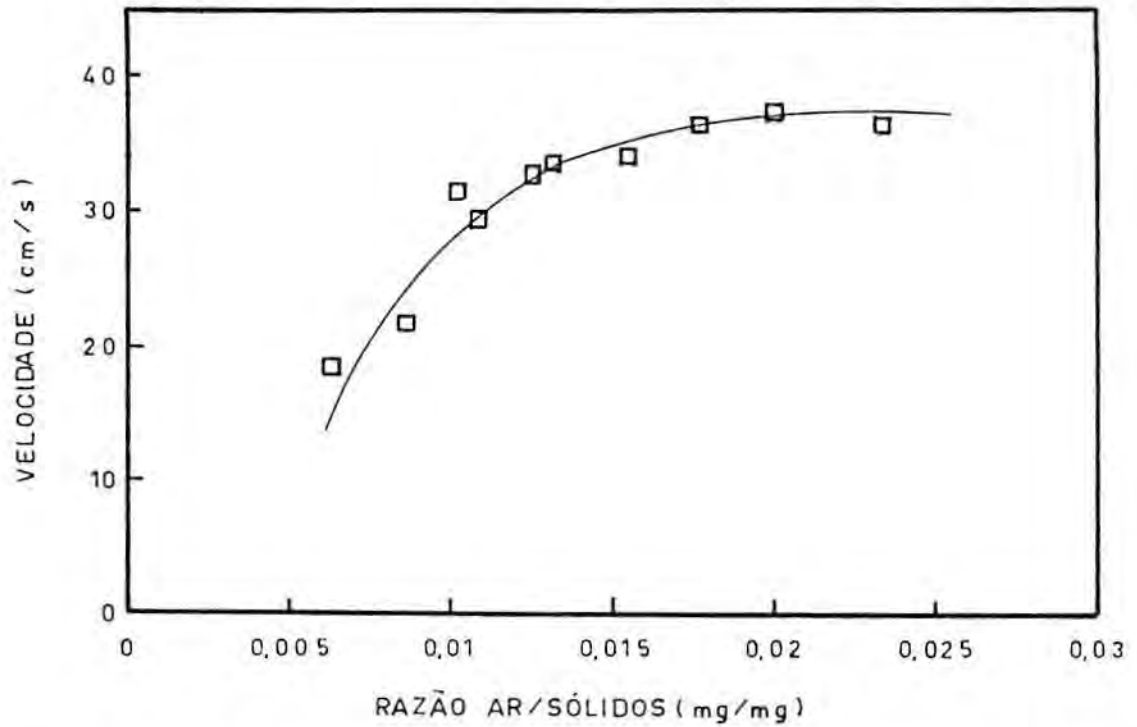


Figura 24 - Efeito da razão ar/sólidos na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (sensitizados com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  e 2 mg/l de A-M13 em pH 4,5).

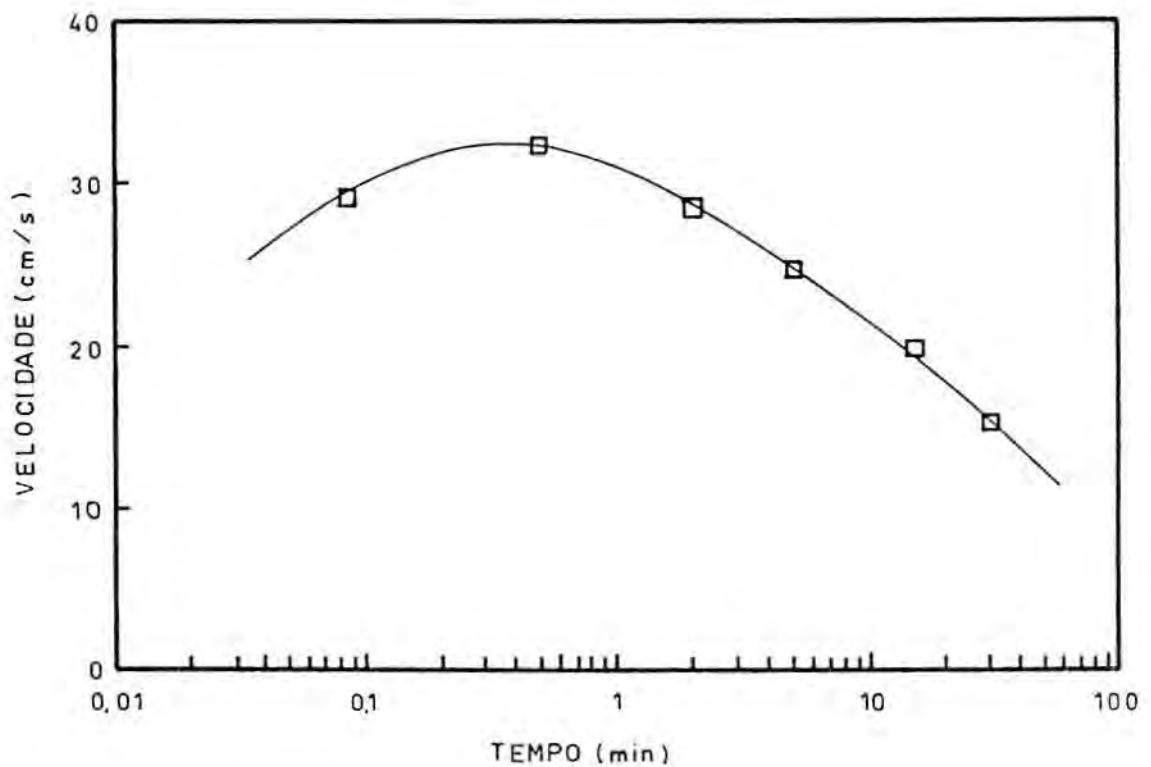


Figura 25 - Efeito do tempo de agitação na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (sensitizados com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  e 2 mg/l de A-M13 em pH 4,5).



#### 4.3.3. Efeito da adição do efluente da saboaria

O interesse da Empresa em tratar conjuntamente o efluente da saboaria com o de proteínas isoladas, a fim de aproveitá-lo como agente corretor de pH, levou à realização de um estudo sobre a influência da adição deste efluente na flotação das proteínas. A Figura 26 apresenta a velocidade de flotação dos flocos de proteínas em função da % (em volume) de mistura do efluente da saboaria com o efluente de produção de proteínas isoladas. O comportamento das curvas mostra que a adição de 2 a 3% do efluente da saboaria promove uma melhora na velocidade de flotação dos flocos sensitizados, principalmente em pH 4,0. A adição acima de 4% do volume compromete a qualidade final dos flocos e o processo FAD.

Conhecendo-se a influência da adição do efluente da saboaria, procurou-se determinar qual o componente deste efluente que determina este comportamento. Três componentes foram testados: oleato de Na, goma de soja bruta e óleo de soja bruto.

O efeito da adição do coletor oleato de Na na velocidade de flotação dos flocos de proteínas após a sensitização é mostrado na Figura 27. As proteínas sensitizadas em pH 4,5 apresentam um alto grau de hidrofobicidade. Nesta condição, o coletor provavelmente se adsorve de forma invertida, com seu radical iônico apontando para a solução, hidrofílicando os flocos. Em pH 4,0, pH em que as proteínas estão positivas, o coletor se adsorve através do seu grupo iônico e a cadeia orgânica promove um acréscimo na hidrofobicidade superficial dos flocos. A melhor concentração encontrada foi de cerca de  $3 \times 10^{-4}$  Molar, havendo um brusco declínio após a concentração micelar crítica. A presença do coletor oleato de Na modificou significativamente as propriedades interfaciais dos flocos, em contraste com os resultados da Figura 23, onde as proteínas estavam somente coaguladas. Isto se deve a ação do

polímero que, provavelmente, permite que o coletor adquira uma conformação em solução própria para promover a adesão floco-microbolha.

Em relação a goma de soja, Figura 28, a adição não prejudica a sensitização até a concentração de 1 g/l. Após esta dosagem, não permite a ação do polímero. Entretanto, o desconhecimento da composição deste componente, bem como das interações com o sistema proteína- $\text{Fe(OH)}_x$ -polímero, não permite estabelecer um mecanismo de ação.

A Figura 29 mostra que a adição de óleo de soja não causa nenhum efeito sobre a flotação dos flocos de proteínas sensitizados. Sabe-se que aplicação de óleos como coletor, ou agente hidrofobizante auxiliar, na flotação de minerais necessita uma etapa de condicionamento em regime turbulento de alta energia, para romper a energia de repulsão existente entre o coletor e a partícula. Porém, como mostrado na Figura 25, uma alta agitação por um tempo prolongado promove a destruição dos flocos de proteínas por motivos já anteriormente discutidos.

O brusco declínio da velocidade de flotação das proteínas, mostrado na Figura 26, decorrente da adição do efluente da saboaria, possivelmente ocorre devido aos efeitos da goma de soja e sais orgânicos do tipo oleato de sódio. Coletores aniônicos como oleato de sódio, em concentrações ideais, promovem um aumento na taxa de flotação quando as proteínas apresentam-se positivas. Adições exageradas de goma de soja não permitem a ação do polímero. Todavia, o desconhecimento da composição do efluente da saboaria impede a correlação quantitativa dos efeitos do efluente com o de suas partes.

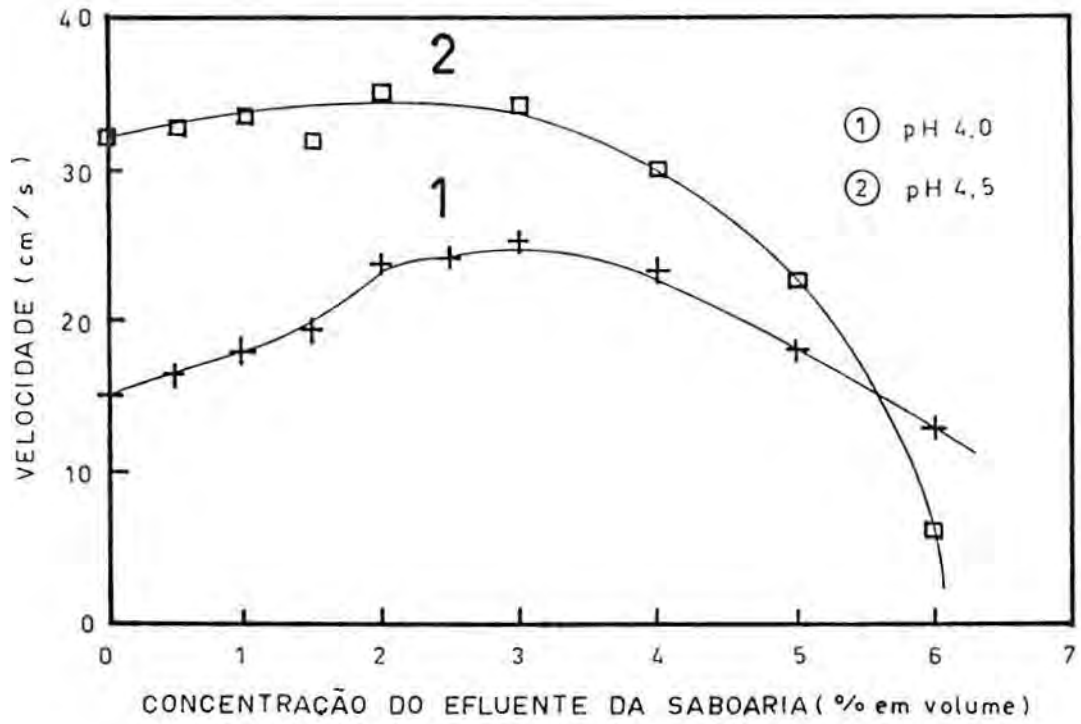


Figura 26 - Efeito da adição do efluente da saboaria na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (sensitizados com 300 mg/l de FeCl<sub>3</sub> e 2 mg/l de A-M13).

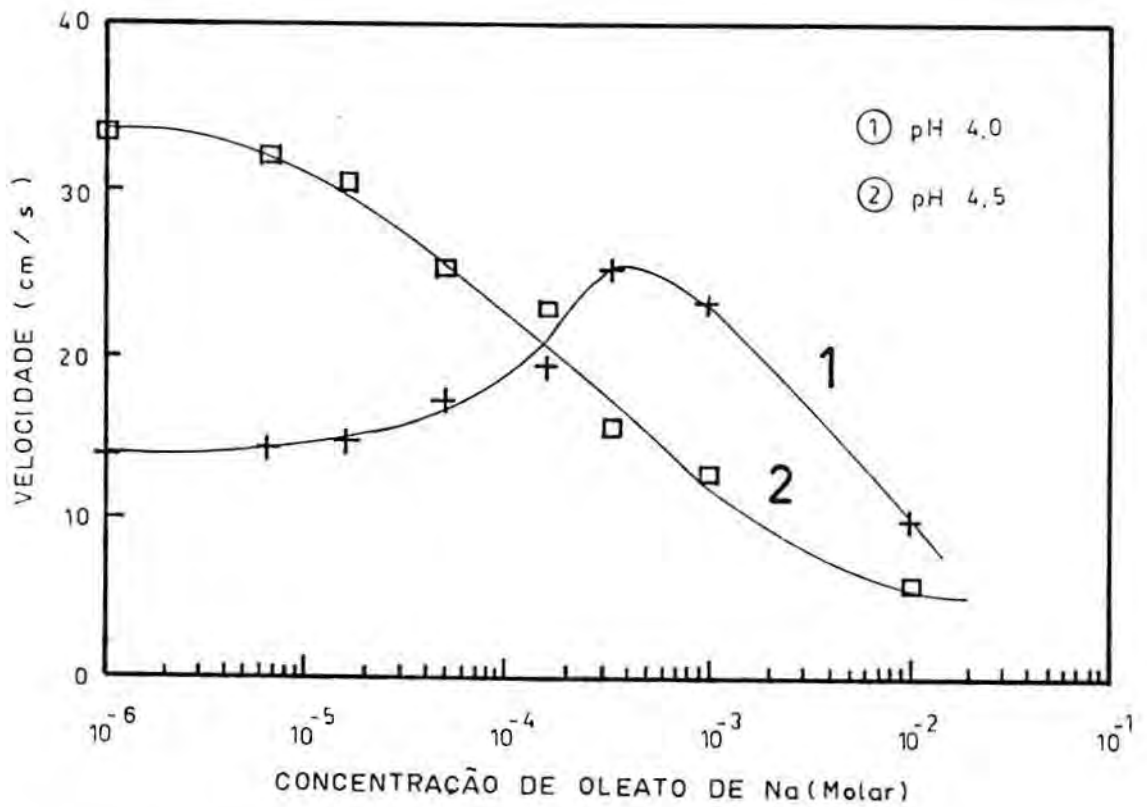


Figura 27 - Efeito da concentração do coletor oleato de sódio na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (sensitizados com 300 mg/l de FeCl<sub>3</sub> e 2 mg/l de A-M13).

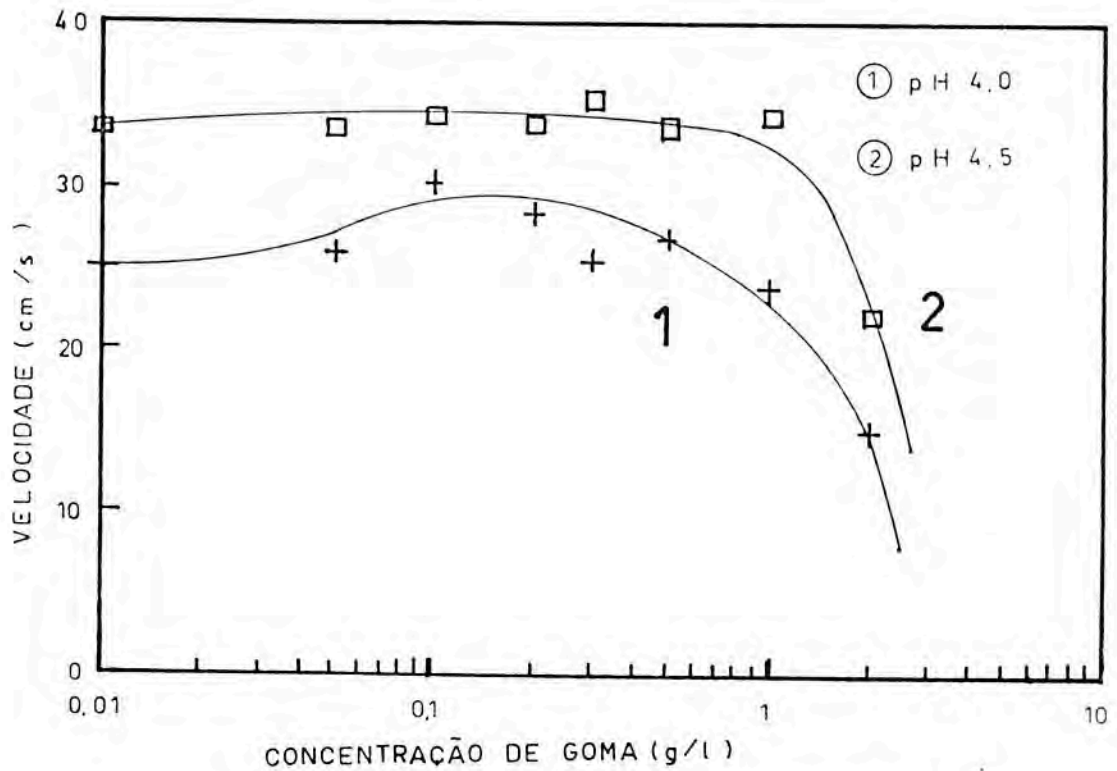


Figura 28 - Efeito da concentração de "goma" na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (sensitizados com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  e 2 mg/l de A-M13).

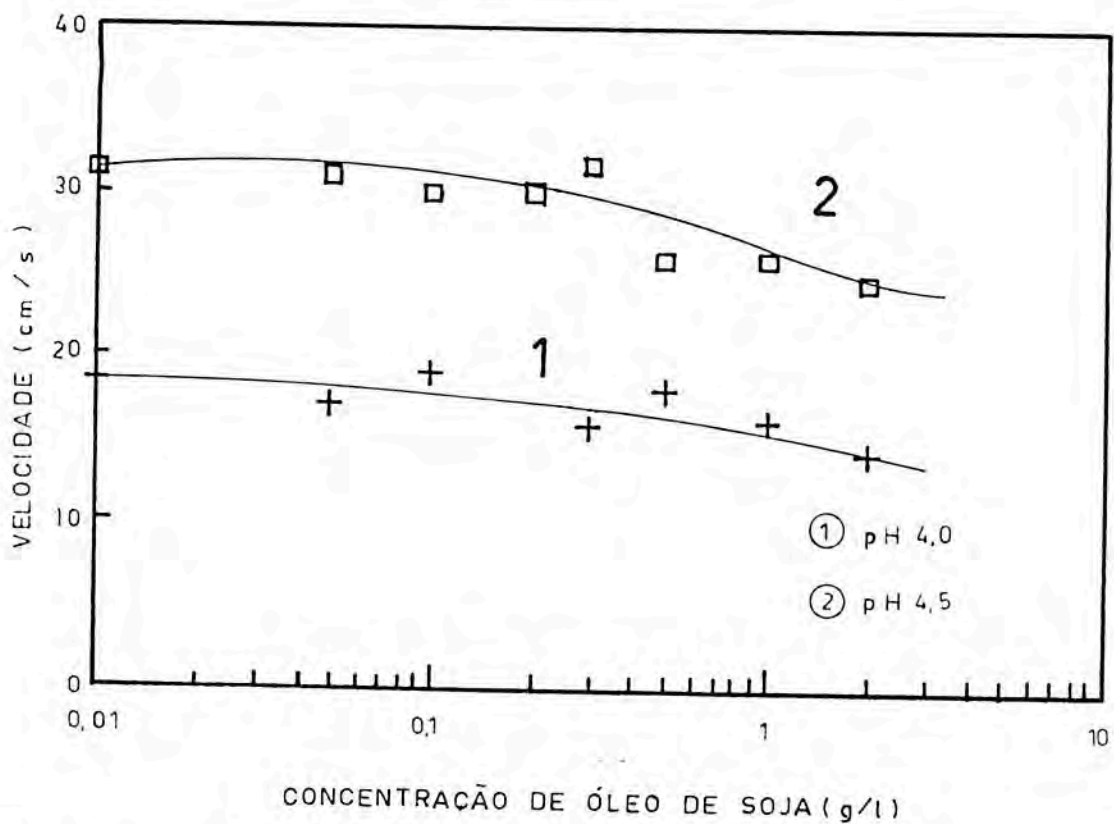


Figura 29 - Efeito da concentração de óleo de soja na velocidade de FAD dos flocos de proteínas (sensitizados com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  e 2 mg/l de A-M13).

#### 4.3.4. Estabelecimento de padrões de referência

A Tabela VII mostra os resultados da clarificação do efluente através dos processos FAD e sedimentação, monitorados através da eficiência de remoção dos sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, sólidos totais, DQO e proteínas. Empregou-se neste estudo uma dosagem baixa e outra alta de reagentes da melhor condição físico-química estabelecida para agregação das proteínas: 200 a 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , ajuste do pH para 4,5 com NaOH e adição de 2 a 3 mg/l do polímero A-M13 (poliacrilamida aniônica).

A análise dos valores de eficiência presentes na Tabela VII permite concluir que os parâmetros E-SD, E-SS, E-DQO e E-P são apropriados na avaliação da eficiência dos processos. O parâmetro E-ST não é efetivo, pois não avalia a quantidade de material orgânico removido do efluente.

Tabela VII - Estudo comparativo, em laboratório, da eficiência dos processos FAD e sedimentação na clarificação do efluente.

Condição	Processo	E-SD (%)	E-SS (%)	E-ST (%)	E-DQO (%)	E-P (%)
pH 4,5 200 mg/l $\text{FeCl}_3$	FAD	100	84	01	28	43
	Sediment.	100	82	01	28	41
pH 4,5 300 mg/l $\text{FeCl}_3$	FAD	100	85	01	30	46
	Sediment.	100	84	01	29	46
Variação dos resultados (+/-)		1	7	5	5	6

Parâmetros de eficiência calculados com  $f$  igual 1

E-SD - eficiência em sólidos sedimentáveis

E-SS - eficiência em sólidos suspensos

E-ST - eficiência em sólidos totais

E-DQO - eficiência em DQO

E-P - eficiência em proteínas

A baixa eficiência de remoção de sólidos totais é decorrente da adição de componentes inorgânicos através de reagentes, principalmente NaOH, que praticamente equilibra a massa de sólidos suspensos removida.

Os valores indicados na Tabela VII, calculados através de uma média de resultados de ensaios de laboratório, permitem estabelecer uma referência de eficiência de processo sob condições ideais de laboratório. A variação nos valores de eficiência entre os diversos ensaios ocorreram pelos seguintes motivos: erro da análise, diferentes razões sólidos suspensos/totais das amostras originárias e diferentes quantidades de NaOH adicionada para alcançar o pH desejado.

#### 4.3.5. Análise comparativa entre os processos

De acordo com os resultados da Tabela VII, a FAD e a sedimentação apresentam resultados equivalentes em termos de clarificação quando as proteínas estão agregadas em flocos superficialmente hidrofóbicos. A diferença devido a aplicação de uma alta e uma baixa dosagem de reagentes em termos de clarificação também é pequena, confirmando os resultados dos estudos de coagulação e sensitização mostrados nas Figuras 16 e 20. Porém, em termos cinéticos as diferenças são muito mais significativas. As Figuras 30 e 31 mostram a influência da aplicação de polímeros sintéticos, do tipo poliacrilamida aniônica, na cinética dos processos FAD e sedimentação. O emprego do polímero A-M13 na sensitização das proteínas coaguladas permite um grande aumento nas velocidades de FAD e sedimentação. Em testes de laboratório, o processo FAD é cineticamente mais rápido que a sedimentação.

As velocidades encontradas nestes estudos permitem estimar uma área mínima de processo. A Tabela VIII apresenta a área necessária para o tratamento do efluente da SAMRIG e a eficiência de remoção de sólidos suspensos esperada (E-SS)

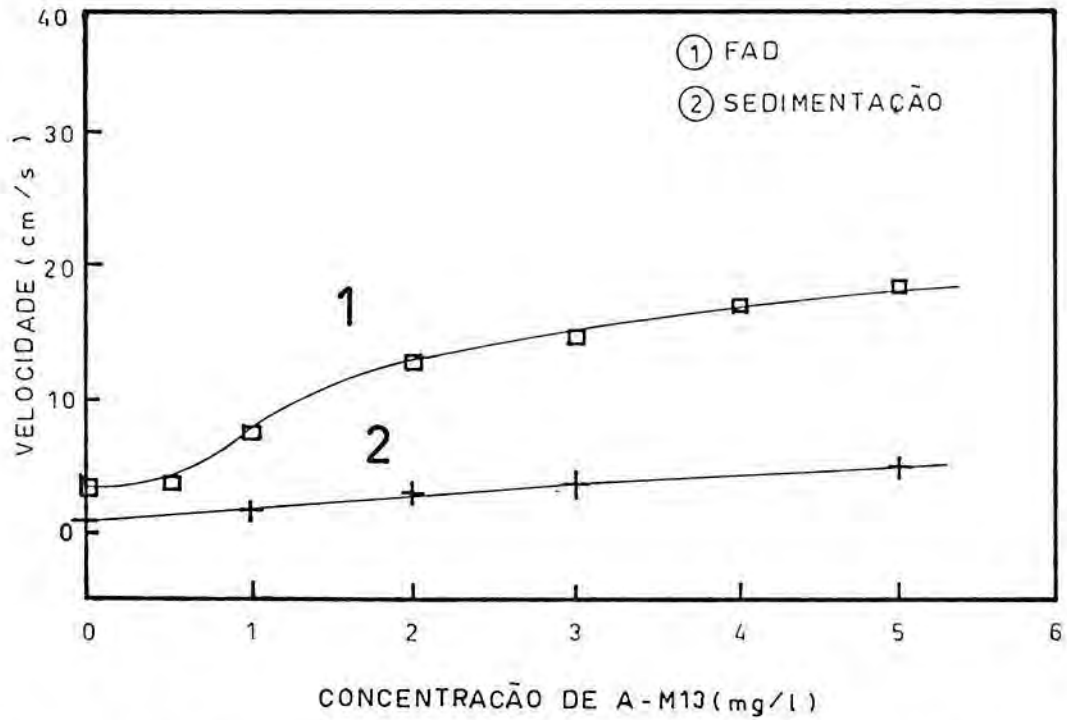


Figura 30 - Estudo comparativo das velocidades dos processos FAD e sedimentação em função da concentração do polímero A-M13 em laboratório (300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  em pH 3,8).

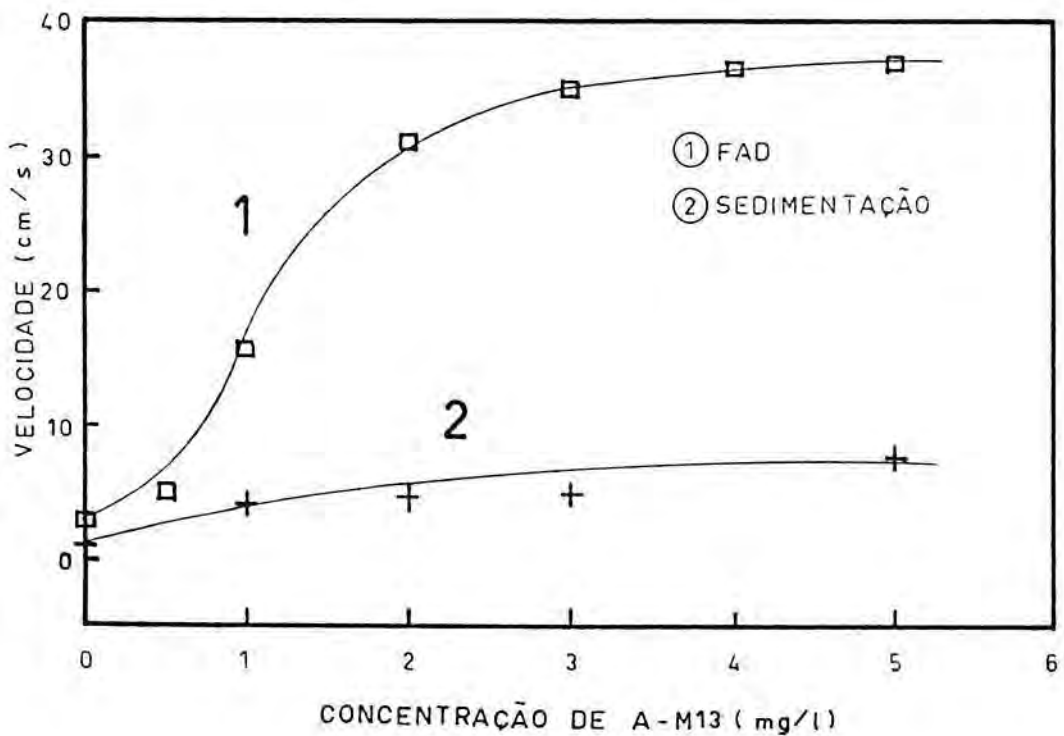


Figura 31 - Estudo comparativo das velocidades dos processos FAD e sedimentação em função da concentração do polímero A-M13 em laboratório (300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  em pH 4,5).

através dos dois processos. Estipulou-se para o dimensionamento uma vazão de efluente de  $80 \text{ m}^3/\text{h}$  e um fator de segurança 1,2. No caso do processo FAD, empregou-se uma porcentagem de reciclo de 30% e uma razão ar/sólidos de 0,013 mg/mg.

Os resultados mostram que após uma efetiva agregação das proteínas (sensitização com 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , pH 4,5 com NaOH e 2 a 3 mg/l de A-M13) a FAD é o processo que requer uma menor área. O Método de Oltmann aplicado para o cálculo da área dos processos FAD e sedimentação, em planta industrial, apresentou alguns aspectos interessantes. A área estimada para o processo de sedimentação ( $34 \text{ m}^2$ ) se adapta bem com a área de processo atual da SAMRIG ( $33 \text{ m}^2$ ) que em planta industrial trabalha no limiar da capacidade. Porém, a área calculada para o processo FAD ( $8 \text{ m}^2$ ) está muito aquém da necessária em planta industrial. Desta forma, conclui-se que o Método de Oltmann é efetivo no dimensionamento de decantadores, porém ineficaz no dimensionamento de unidades de FAD. Estudos de BRATBY & MARAIS (1977a) também não conseguiram uma boa correlação entre ensaios de laboratório e processos industriais de FAD.

Figura VIII - Área requerida e eficiência esperada na remoção dos sólidos suspensos do efluente com os processos FAD e sedimentação em diversas concentrações de reagentes.

Condição			Área requerida		E-SS - Esperada	
pH	$\text{FeCl}_3$	A-M13	FAD ( $\text{m}^2$ )	Sed. ( $\text{m}^2$ )	FAD (%)	Sed. (%)
4,5	0	0	Inf.	267	0	65
4,5	300	0	72	145	83	83
4,5	300	2	8	34	85	85
4,5	300	3	7	33	85	85

Parâmetros de eficiência calculados com  $f$  igual 1  
E-SS - eficiência em sólidos suspensos



#### 4.4. Estudos de FAD e sedimentação em planta industrial

Esta seção tem por objetivo expor as condições de operação dos processos FAD e sedimentação em planta industrial, avaliar dados de eficiência e realizar um estudo comparativo entre os dois processos. Entretanto, primeiramente realizou-se um estudo à parte para determinar a eficiência do saturador industrial. A determinação desta variável é de fundamental importância no cálculo da razão ar/sólidos do sistema e, portanto, na caracterização do processo FAD.

##### 4.4.1. Determinação da eficiência do saturador

A Tabela IX apresenta os valores de eficiência do saturador industrial da SAMRIG, do tipo com bomba de reaeração e edutor, em função da vazão e da pressão de saturação. A eficiência do saturador, em relação as duas variáveis estudadas, mostrou o seguinte comportamento: aumenta com o acréscimo da pressão de saturação e com o decréscimo da vazão.

Os menores valores de eficiência alcançados foram nos testes 6, 9, 10 e 11, quando a pressão de saturação empregada foi baixa. Estes valores concordam com os obtidos por BRATBY & MARAIS (1975), embora tenham trabalhado com saturadores que apresentam leito de percolação. Segundo estes autores, para pressões abaixo de  $3 \text{ kgf/cm}^2$ , há um declínio brusco da eficiência de saturação.

No saturador da SAMRIG, a bomba de reciclo interno apresenta uma vazão constante, independente da vazão de alimentação. Este fato reflete no tempo de residência da água dentro do equipamento e, portanto, na eficiência de saturação. Desta forma, em vazões baixas de alimentação no saturador obtém-se altos índices de eficiência e, de forma contrária, quando alimenta-se com uma elevada vazão obtém-se

Tabela IX - Eficiência do saturador empregado no processo de flotação por ar dissolvido da SAMRIG em função da vazão e da pressão de saturação.

Teste	Vazão (m <sup>3</sup> /h)	Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Ef (%)
1	-	4,0	96
2	8,0	4,4	78
3	10,0	4,5	87
4	10,0	4,5	83
5	12,0	4,7	79
6	12,0	3,2	67
7	18,5	5,0	82
8	19,0	5,0	82
9	27,0	3,2	71
10	27,0	3,8	66
11	27,0	3,0	67

reduzidos índices de eficiência. A situação extrema deste caso foi obtida no teste 1, onde a pequena vazão de reciclo não permitiu a leitura no rotâmetro. A eficiência alcançada nesta situação foi de 96%.

Em condições normais de operação (vazão de alimentação do saturador de 10 a 20 m<sup>3</sup>/h e pressão de 4,0 a 4,5 kgf/cm<sup>2</sup>) a eficiência encontrada situa-se entre 70 e 80%. Este valor pode ser comparado com os medidos por ROBERTS et al (1978) em seis sistemas de tratamento por FAD em operação nos U.S.A., na qual mostraram um rendimento médio de 49% +/- 16% de eficiência. De acordo com os trabalhos de BRATBY & MARAIS (1975) e ZABEL (198\_), somente os saturadores que apresentam leito de percolação são capazes de atingir melhores resultados, com valores de eficiência superiores a 90%.

SOLARI (1981), no entanto, ressalta que a determinação da eficiência do saturador por este tipo de técnica leva em conta uma eficiência de liberação do ar de 100%, que muitas vezes não ocorre. Ou seja, o que as medidas indicam como ineficiência de saturação pode ser em parte devido a ineficiência de liberação do ar pela constrição. No entanto, se considerarmos que a eficiência de saturação e liberação do ar é igual tanto na constrição empregada na medição como nas constrições da unidade industrial, a eficiência medida é a eficiência total de saturação e liberação do ar, que efetivamente representa a quantidade de ar disponível para a flotação.

#### 4.4.2. Condições de operação

Diferentemente do processo de sedimentação, que não apresenta condições de operação mais sofisticadas, o processo FAD está vinculado ao sistema de saturação e redução da pressão para formação das microbolhas. A Tabela X resume as principais condições de operação do processo FAD empregado pela SAMRIG em planta industrial.

Tabela X - Condições de operação do processo FAD empregado no tratamento primário do efluente.

Vazão	-	0 a 80 m <sup>3</sup> /h
Sólidos suspensos	-	1,4 a 1,7 g/l
Densidades dos flocos	-	1,20
Fração de reciclo	-	25 a 30 %
Pressão de saturação	-	4,0 a 4,5 kgf/cm <sup>2</sup>
Vazão de ar	-	1,4 a 1,8 l/min
Eficiência de saturação	-	70 a 80 %
Temperatura	-	35 a 40 °C
Razão ar/sólidos	-	0,009 a 0,012 mg/mg

Dados de operação de dez unidades de FAD relacionadas por SOLARI (1981) mostram que a SAMRIG opera dentro das condições normais de pressão, reciclo, eficiência de saturação e carga de sólidos, porém em razões ar/sólidos mais baixas. Este fato deve-se fundamentalmente à temperatura do efluente, que limita a capacidade de dissolução do ar na água. Comparando a razão ar/sólidos de processo da SAMRIG, 0,009 a 0,012 mg/mg, com o teste realizado em laboratório mostrado na Figura 24, conclui-se que o processo trabalha no limiar da razão ar/sólidos necessária para um bom desempenho da FAD, porém ainda não o comprometendo.

A redução da pressão e a formação das microbolhas é um outro parâmetro fundamental no processo FAD. Logo que a unidade de FAD entrou em operação, constatou-se a presença de bolhas de elevado diâmetro. Este fato era decorrente da coalescência das microbolhas dentro da tubulação de ligação do saturador ao tanque de flotação. A presença destas bolhas é extremamente prejudicial ao processo, pois consomem uma grande quantidade de ar que potencialmente iria carregar os flocos de proteínas. O problema da coalescência foi resolvido, pelos Engenheiros da SAMRIG, após a redução da abertura dos ejetores no tanque de flotação. Entretanto, a caracterização da distribuição de tamanho das microbolhas em planta industrial é uma tarefa extremamente difícil, não constando na literatura nenhuma técnica neste sentido. Sabe-se que, através de estudos de laboratório, a distribuição do tamanho das microbolhas, conjugado a fatores hidrodinâmicos, apresenta fundamental importância na adesão bolha-partícula em sistemas hidrofílicos.

A Tabela XI mostra dados de 5 dias típicos de operação da unidade de tratamento primário da SAMRIG, 3 operando por sedimentação e 2 por FAD. A avaliação dos processos foi realizada através da eficiência de remoção de sólidos sedimentáveis, suspensos, totais e DQO.

Tabela XI - Resultados obtidos durante 5 dias típicos de operação da unidade de tratamento primário do efluente da SAMRIG.

Dia	Proc.	SDa mg/l	SDc mg/l	SSa g/l	SSc g/l	STa g/l	STc g/l	DQOa mg/l	DQOc mg/l	E-SD %	E-SS %	E-ST %	E-DQO %	Qual. Flocc. visual
1	Sed.	117	9	1,5	0,6	15,4	14,7	17060	12382	92	60	5	27	Boa
2	Sed.	122	4	1,6	0,4	14,6	12,8	12784	7305	97	75	12	43	Otima
3	Sed.	130	2	1,7	0,3	15,9	13,2	15288	12838	98	82	17	16	Regular
4	FAD	184	55	1,8	1,3	14,5	13,2	11310	10857	70	28	9	4	Regular
5	FAD	178	57	1,5	0,6	14,1	14,0	13000	9500	68	60	1	27	Otima

Parâmetros de eficiência calculados com  $f$  igual 1

SD - sólidos sedimentáveis

SS - sólidos suspensos

ST - sólidos totais

DQO - demanda química de oxigênio

Índice a - alimentação

Índice c - clarificado

E-SD - eficiência em sólidos sedimentáveis

E-SS - eficiência em sólidos suspensos

E-ST - eficiência em sólidos totais

E-DQO - eficiência em DQO

A agregação das proteínas é necessária para ambos os processos. Entretanto, os resultados da Tabela XI mostram que este fator é muito mais crítico no processo FAD. A FAD somente apresenta bom desempenho quando se alcança uma alta qualidade de floculação. Ou seja, os flocos apresentam-se grandes, com resistência mecânica às condições hidrodinâmicas do sistema, com capacidade de regeneração e hidrofóbicos. Em condições de agregação regulares, o processo FAD é ineficaz, enquanto que, nas mesmas condições, a sedimentação permite bons níveis de clarificação. Um alto grau de hidrofobicidade superficial é fundamental na adsorção microbolha-partícula, com conseqüente ascensão dos flocos de proteínas, que apresentam densidade de 1,20. Esta condição não é necessária para a sedimentação, onde os

parâmetros mais influentes são a densidade, o tamanho dos flocos e o regime hidrodinâmico.

Entretanto, uma avaliação comparativa, sob condições ideais, entre os processos não é possível em planta industrial. Problemas operacionais ocorrem constantemente, juntamente com freqüentes paradas obrigatórias. Desta forma, realizou-se um estudo estatístico, com dados de longo prazo, para definir qual dos dois processos se adapta melhor às reais condições de operação.

#### 4.4.3. Análise comparativa entre os processos

A Figura 32 e a Tabela XII resumem os resultados do estudo estatístico dos processos FAD e sedimentação aplicados à remoção dos flocos de proteínas de soja. Os processos foram monitorados através dos parâmetros sólidos sedimentáveis e DQO, que mostram-se efetivos como métodos de avaliação.

Tabela XII - Análise estatística da eficiência dos processos FAD e sedimentação aplicados no tratamento primário do efluente da SAMRIG.

Proc.	n <sup>o</sup> dias	DQOa mg/l	DQOc mg/l	SDa ml/l	SDc ml/l	E-DQO %	E-SD %	f	E-SD' %
FAD	n	25	35	52	52	25	52	52	52
	x	14301	11611	189,4	35,9	21,6	81,5	0,71	86,4
	dp	2863	3051	35,0	31,3	7,7	14,8	0,11	12,1
Sed.	n	25	63	84	84	25	84	84	84
	x	14015	10536	178,0	12,8	23,6	93,1	0,66	95,5
	dp	2782	2299	46,6	18,9	10,4	8,8	0,08	6,0

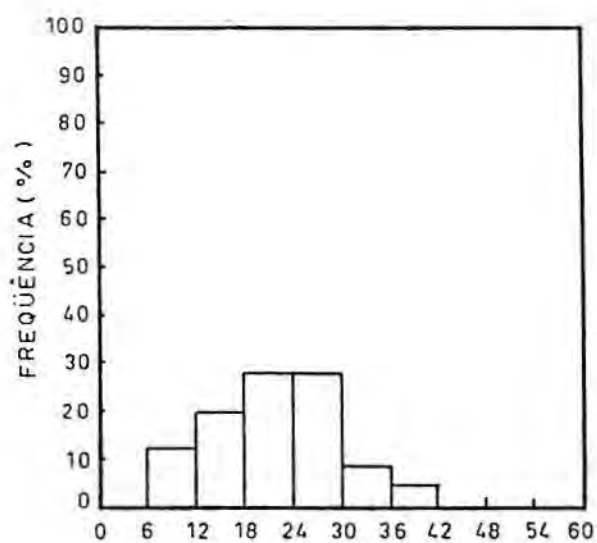
E - parâmetros de eficiência calculados com  $f = 1$

E' - parâmetros de eficiência calculados com  $f = 1 - (V_c / V_a)$

n - população

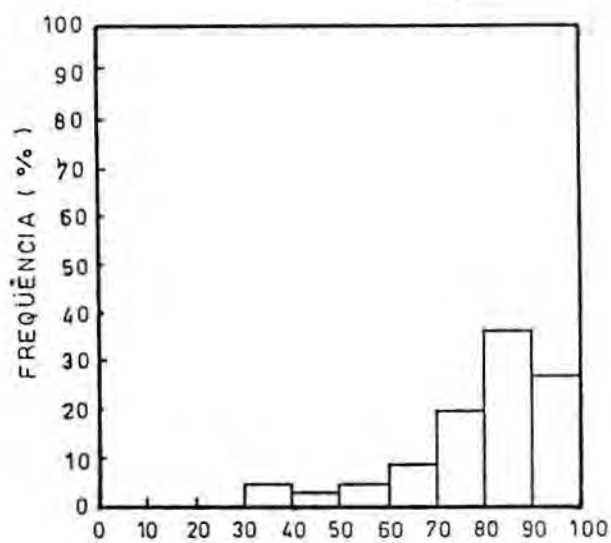
x - média

dp - desvio padrão



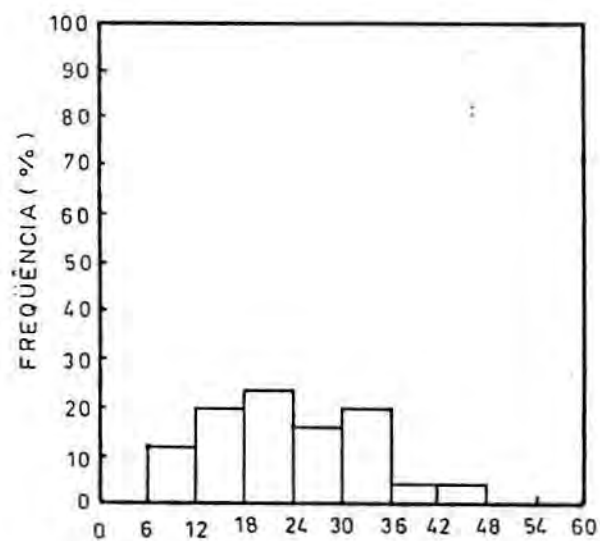
EFICIÊNCIA - DQO ( % )

FAD



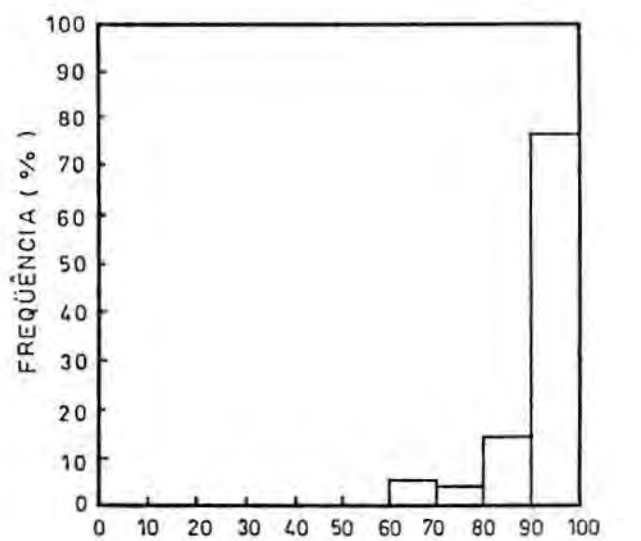
EFICIÊNCIA - SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS (%)

FAD



EFICIÊNCIA - DQO ( % )

DEC



EFICIÊNCIA - SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS (%)

DEC

Figura 32 - Histogramas da eficiência de remoção da DQO e dos sólidos sedimentáveis pelos processos FAD e sedimentação em planta industrial.

A Tabela XII apresenta os seguintes valores médios de eficiência:

FAD: E-DQO - 21,6 / E-SA - 81,5

Sed: E-DQO - 23,6 / E-SD - 93,1

Ambos os processos alcançaram, em planta industrial, níveis de eficiência médios inferiores aos de laboratório (E-DQO - 28% e E-SD - 100%), de modo que esforços poderão ainda ser realizados para otimizar o processo de tratamento primário do efluente.

A separação sólido-líquido por sedimentação apresentou melhores valores de eficiência do que a FAD, tanto em termos de DQO como em sólidos sedimentáveis. O teste "t" confirma a diferença existente entre ambos os processos. Em números aproximados, o tratamento do efluente por FAD alcança 80% da capacidade de clarificação, enquanto que a sedimentação alcança um valor de 90%. O melhor desempenho do processo de sedimentação, como já referido anteriormente, é decorrente da maior sensibilidade do processo FAD às condições físico-químicas do sistema. Problemas operacionais ocorrem freqüentemente e nem sempre garantem uma boa agregação das proteínas.

Os valores de  $\bar{f}$  mostram que a quantidade de água deslocada juntamente com as proteínas é maior no processo de sedimentação do que por FAD, implicando em uma maior carga de alimentação nas centrífugas.

#### 4.5. Estudo de circuitos alternativos

A instalação implantada pela Empresa no tratamento primário do efluente foi projetada para a remoção das proteínas em um único estágio, através da desestabilização das proteínas no ponto isoelétrico com sais hidrolisáveis e polímeros. Entretanto, descobriu-se que uma parcela extra de proteínas poderia ser insolubilizada e desestabilizada em pH básico através da adição de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esta condição poderia



ser aplicada diretamente no efluente, ou como um segundo estágio após o processo convencional. Outra situação que merece estudo é a desestabilização no ponto isoelétrico somente com ajuste do pH. Apesar de apresentar taxas de sedimentação muito baixas, e apenas uma pequena parcela de proteínas sedimentar sem o emprego de agentes coagulantes, a possibilidade de se obter um produto mais nobre o torna alvo de estudo.

A Figura 33 mostra os quatro circuitos alternativos testados:

Circuito 1 - dois estágios

1<sup>o</sup> estágio - 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , pH 4,5 com NaOH e 3 mg/l de A-M13.

2<sup>o</sup> estágio - pH 11,5 com  $\text{Ca(OH)}_2$  e 2 mg/l de A-M13.

Circuito 2 - dois estágios

1<sup>o</sup> estágio - 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , pH 4,0 com o efluente da saboaria e 3 mg/l de A-M13.

2<sup>o</sup> estágio - pH 11,5  $\text{Ca(OH)}_2$  e 2 mg/l de A-M13.

Circuito 3 - um estágio

1<sup>o</sup> estágio - pH 11,5  $\text{Ca(OH)}_2$  e 3 mg/l de A-M13.

Circuito 4 - dois estágios

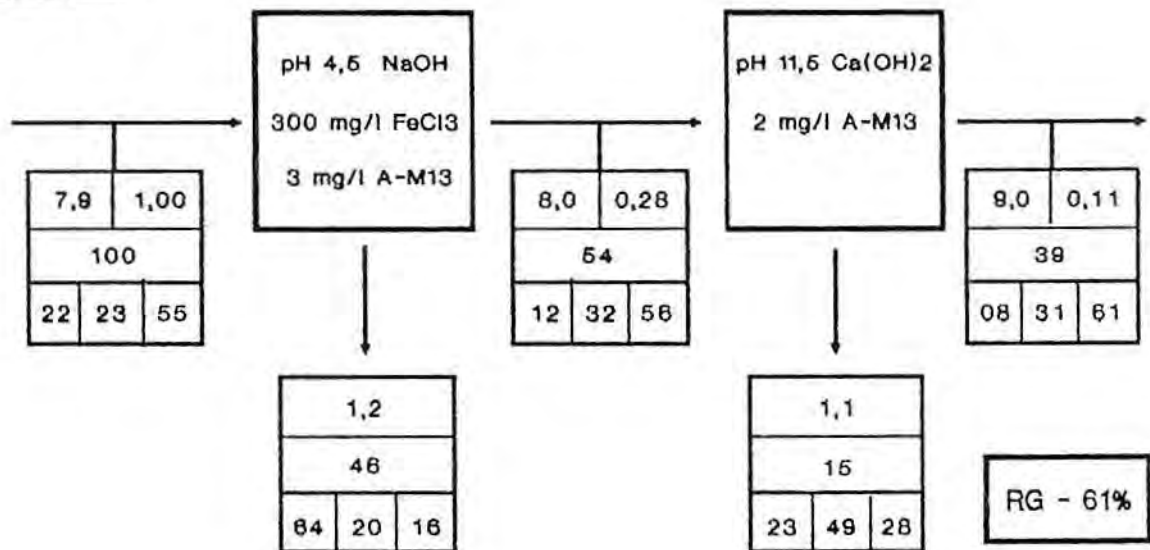
1<sup>o</sup> estágio - pH 4,0 NaOH.

2<sup>o</sup> estágio - 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , pH 4,5 com efluente da saboaria e 2 mg/l de A-M13.

Os resultados dos balanços de massa mostram que na intenção de empregar apenas um estágio no tratamento do efluente, a melhor maneira seria através do atual sistema implantado. A desestabilização no ponto isoelétrico com  $\text{FeCl}_3$  e o polímero A-M13 removeu 46% das proteínas do efluente e permitiu a obtenção de um produto com teor de 64% de proteínas. Na mesma situação, só que empregando o efluente da saboaria para o ajuste do pH, houve um pequeno

ST	SS	g/l
REC-PROT		%
P	CZ	CH
		%

## CIRCUITO 1



## CIRCUITO 2

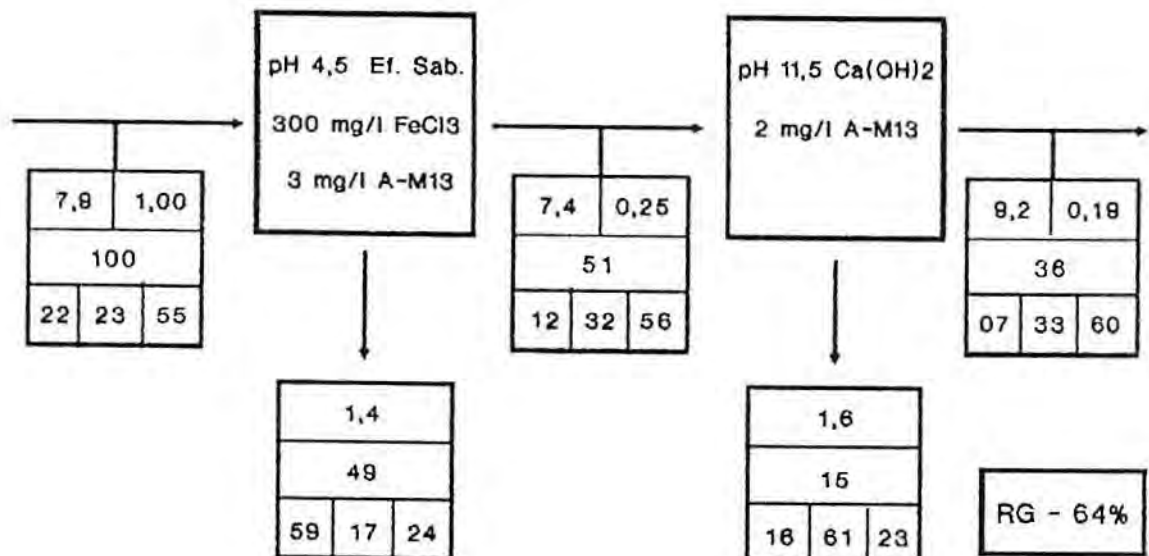
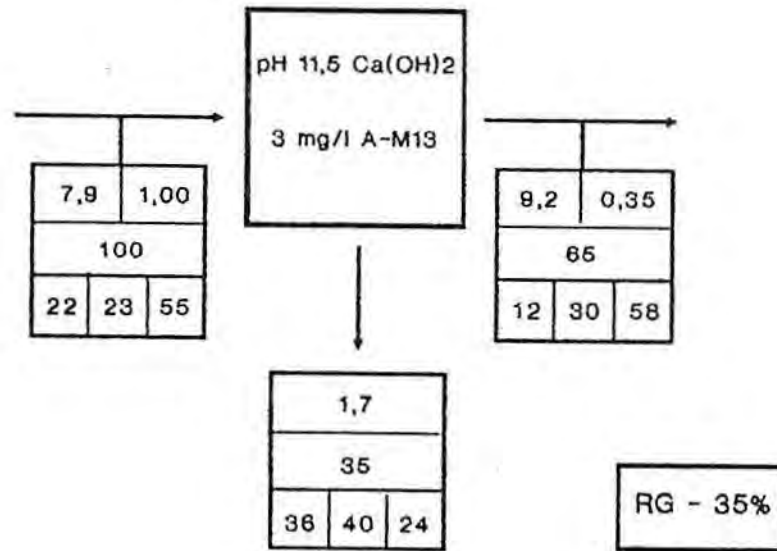


Figura 33 - Simulação de circuitos em laboratório para a remoção das proteínas do efluente.

ST	SS	g/l
REC-PROT		%
P	CZ	CH
		%

## CIRCUITO 3



## CIRCUITO 4

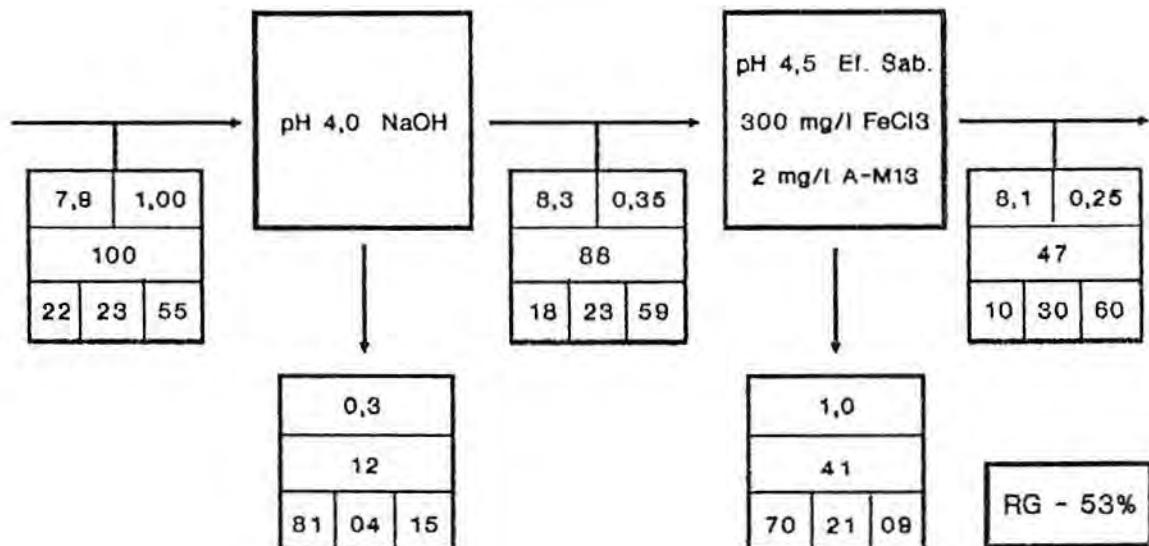


Figura 33 - Simulação de circuitos em laboratório para a remoção das proteínas do efluente (continuação).

acrécimo na recuperação para 49% e uma diminuição do teor para 59%. Isto ocorreu, provavelmente, devido a adição dos sólidos presentes no efluente da saboaria, que apresentam, em base seca, cerca de 1% de proteínas. A desestabilização/insolubilização em pH básico com  $\text{Ca(OH)}_2$  permitiu somente a recuperação de 35% das proteínas do efluente com teor de 36%, muito aquém do processo normal. A desestabilização no ponto isoelétrico somente com ajuste de pH, em estágio único, é inviável. Apesar de apresentar um teor de proteínas de 80 a 90%, o efluente não alcança o nível de clarificação desejado.

Em relação aos circuitos em duplo estágio, a desestabilização/insolubilização em pH básico permite um acréscimo de 15 % na recuperação de proteínas com um produto com cerca de 20% de proteínas. A obtenção de um produto nobre somente com ajuste do pH para o ponto isoelétrico, torna-se interessante se aplicado anteriormente ao processo tradicional. A posterior desestabilização com sal hidrolisável e polímero permite alcançar um bom nível de clarificação do efluente.

A aplicação de estágios duplos deverá, ainda, ser estudada mais profundamente. Porém, estes ensaios preliminares permitem discutir alguns aspectos.

A adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  até o pH 11 ou 12 promove a insolubilização de parte das proteínas do efluente pelos íons  $\text{Ca}^{+2}$ , através do fenômeno "salting out". Nesta faixa de pH ocorre a co-precipitação das proteínas de soja com os hidróxidos de cálcio. A precipitação das proteínas de soja com íons cálcio já foi reportada na literatura, só que não aplicada na remoção das proteínas presentes em um efluente proveniente da produção de proteínas isoladas de soja que sofreu uma etapa de biodigestão. BAU et al. (1978) reporta que a precipitação das proteínas de soja ocorre efetivamente com 0,03 Molar de  $\text{CaCl}_2$ , pH 7,0 e temperatura de 70°C. A condição estudada neste trabalho ocorreu a uma concentração de 0,03 Molar de  $\text{Ca(OH)}_2$ , pH 11,5 e temperatura de 25°C.

O grande inconveniente do processo está no baixo teor de proteínas dos sólidos removidos. Isto se deve ao alto teor de cinzas, da ordem de 50 a 60%, decorrente da precipitação conjunta dos hidróxidos de cálcio. A alta adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  ao sistema torna o custo de processo alto. Ainda, a quantidade de sólidos totais do efluente tratado acaba sendo maior do que da alimentação.

A produção de uma pasta com alto teor de proteínas somente com ajuste do pH para o ponto isoelétrico está vinculado ao processo de separação sólido-líquido. A FAD é inviável, devido a hidrofiliabilidade das proteínas. A sedimentação, que promove uma remoção de apenas 12%, também é cineticamente muito lenta. No entanto, este produto apresenta potencial para utilizações mais nobres do que fonte de matéria-prima para rações animais.

O emprego destas duas alternativas de forma lucrativa, desestabilização em básico com  $\text{Ca(OH)}_2$  e a desestabilização no ponto isoelétrico somente com ajuste do pH, está vinculado a futuros estudos, tanto de otimização de processos como de mercado consumidor.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo visa expor algumas considerações finais sobre o mecanismo de adesão microbolha-partícula e sobre os processos FAD e sedimentação aplicados na separação das proteínas de soja suspensas no efluente industrial da SAMRIG.

### 5.1. Mecanismo de adesão microbolha-partícula

Os estudos de FAD, realizados com proteínas de soja, mostram a estreita correlação entre a velocidade de ascensão dos flocos de proteínas com a hidrofobicidade superficial das partículas. Vários graus de hidrofobicidade superficial podem ser alcançados através dos diversos agentes modificadores presentes no sistema e que foram anteriormente estudados. Todavia, a presente discussão terá como base as três seguintes situações:

(a) Desestabilização das proteínas somente com ajuste do pH para o ponto isoelétrico. As proteínas são hidrofílicas e não respondem à FAD.

(b) Desestabilização das proteínas com coagulante no ponto isoelétrico. Os coágulos são hidrofílicos e respondem à FAD com velocidade de ascensão baixa.

(c) Desestabilização das proteínas com coagulante e polímero no ponto isoelétrico. Os flocos são hidrofóbicos e respondem à FAD com velocidade de ascensão alta.

No primeiro caso (a), as proteínas são demasiadamente hidrofílicas para responderem à FAD. Diversos trabalhos são citados na literatura sobre a flotação de proteínas no ponto isoelétrico, entre os quais o de KOISHI & MATIJEVIC (1981) com as proteínas hemoglobina e albumina do ovo. Entretanto, os testes realizados mostram que as proteínas de soja não são capazes de serem removidas por processos de microflotação sem o emprego de agentes coagulantes.

No segundo caso (b), os coágulos apresentam-se hidrofílicos e necessitam uma razão ar/sólidos mais elevada do que sistemas hidrofobizados. KITCHENER & GOCHIN (1981) reportam que a flotação de sistemas hidrofílicos coagulados com sais hidrolisáveis ocorre devido à agentes tensoativos presentes como impurezas na água e reagentes, que formam as pontes necessárias para a adesão das microbolhas.

A injeção da água saturada promove a formação de uma população de microbolhas com diferentes tamanhos. Observou-se na célula de FAD de laboratório que, em sistemas hidrofílicos, microbolhas maiores ascendem primeiramente para superfície sem transportarem as proteínas. Somente após um tempo, as microbolhas menores transportam os coágulos para a superfície. Isto significa que sistemas com poucos sítios superficiais hidrofóbicos não são capazes de manter a união microbolha-partícula em condições hidrodinâmicas com forças de cisalhamento relativamente elevadas, como as existentes entre a ascensão das microbolhas maiores e a inércia das partículas sólidas. Altas razões ar/sólidos são necessárias para compensar a perda de ar do sistema pelas microbolhas maiores.

O terceiro caso (c), na qual as proteínas apresentam-se superficialmente hidrofóbicas, os flocos flutam prontamente com as microbolhas maiores, sendo posteriormente comprimidos na superfície pelas microbolhas menores, que apresentam velocidade mais lenta de ascensão. Uma alta hidrofobicidade superficial das partículas promove um alto grau de aproveitamento do ar disponível, que, como no caso em estudo, às vezes é bastante limitado.

De acordo com o atual modelo probabilístico e microcinético de flotação (KITCHENER, 1984; SOLARI, 1990), a agregação das proteínas em flocos de grande tamanho e hidrofóbicos permite um acréscimo nas probabilidades de colisão, adesão e permanência entre bolhas e partículas. A necessidade de hidrofobicidade para um alto rendimento do processo FAD já foi constatada, também, em ácidos húmicos

(BRATBY & MARAIS, 1977b), partículas de quartzo (GOCHIN & SOLARI, 1978) e hidróxidos de cromo (SOLARI & RUBIO, 1984).

## 5.2. Processo FAD em planta industrial

De acordo com SOLARI (1981), três exigências são necessárias para um eficiente rendimento do processo FAD. Estas são: (a) dissolução do ar na água; (b) redução da pressão e formação das microbolhas; (c) adesão bolha-partícula. Em relação a estes aspectos, a unidade industrial da SAMRIG apresenta o seguinte desempenho:

### (a) Dissolução do ar na água

Apesar da temperatura do efluente, entre 35 e 40°C, limitar a capacidade de dissolução do ar na água, o processo industrial trabalha com pressões relativamente elevadas e apresenta uma boa eficiência de saturação. Em termos de razão ar/sólidos, o processo atua dentro de uma faixa crítica, porém ainda não prejudicial ao sistema.

### (b) Redução da pressão e formação das microbolhas

Estudos de FAD em laboratório mostraram que a distribuição de tamanho das microbolhas é de fundamental importância em sistemas hidrofílicos. Entretanto, com um alto nível de floculação, onde os agregados de proteínas apresentam-se hidrofóbicos, esta distribuição de tamanho não parece ter a mesma importância. As modificações realizadas no sistema de redução da pressão da unidade industrial apresentaram, pelo menos aparentemente, bons resultados na formação das microbolhas.

### (c) Adesão bolha-partícula

Este é o parâmetro mais crítico no processo FAD aplicado à remoção das proteínas de soja. A hidrofobicidade promovida por uma ótima floculação das proteínas é a condição que rege o processo FAD. Estudos de laboratório mostraram que a sensitização das proteínas (com 200 a 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , ajuste do pH para o ponto isoelétrico e emprego de 2 a 3 mg/l de polímero do tipo poliacrilamida



aniônica) permite a obtenção de flocos hidrofóbicos com alta qualidade, capazes de serem prontamente removidos por FAD.

Cumprindo, desta forma, com as três condições para o processo FAD, levanta-se a seguinte questão. Porque que o processo FAD, em planta industrial, não alcança os mesmos níveis de clarificação que o processo de sedimentação?

A desestabilização das proteínas de soja e a agregação em flocos com alta hidrofobicidade é altamente sensível às condições físico-químicas do sistema. Estas condições são muito mais facilmente controladas em laboratório do que em planta industrial. Problemas operacionais relacionados à manutenção do pH, preparação inadequada do polímero, freqüentes paradas e alta turbulência na canalização de ligação do tanque de agitação lenta ao tanque de flotação comprometem a floculação das proteínas e, conseqüentemente, o processo FAD.

Dentre estes fatores, o sistema de ligação entre o tanque de agitação lenta ao tanque de flotação é altamente prejudicial. O escoamento em regime turbulento é capaz de modificar a conformação das macromoléculas de polímeros em relação às de proteínas, com conseqüente perda na hidrofobicidade. Também, a injeção dos flocos de proteínas ao tanque de flotação em regime turbulento, necessita que estes tenham alta capacidade de reconstituição para que a flotação seja eficiente. Porém, se as condições físico-químicas do tanque não estiverem ajustadas (por exemplo, devido a uma recente parada) os flocos não se reconstituirão, comprometendo o processo.

Esta situação distingue dois tipos de desenho de unidades de FAD. A da Figura 8, descrita na publicação de SOLARI em 1981, e a da Figura 10, projetada pela ETA-Curitiba. O modo de alimentação do tanque de agitação lenta ao tanque de flotação, como mostrado na Figura 8, não promove o rompimento dos flocos, permitindo que ocorra a adesão dos flocos com as microbolhas, que então subirão até a superfície. Entretanto, a unidade de FAD implantada pela

ETA na SAMRIG, que impõe à alimentação do sistema de FAD um regime turbulento, necessita que os flocos se reconstituam dentro do tanque para posteriormente flotarem.

### 5.3. Processo de sedimentação em planta industrial

O processo de sedimentação apresentou melhores resultados de clarificação do efluente que o processo FAD. A sedimentação mostrou ser bem menos sensível à qualidade dos flocos, uma vez que a condição de hidrofobicidade não é necessária. Em níveis de floculação média, onde não ocorre a remoção por FAD, a sedimentação apresenta excelentes resultados.

Este processo apresenta ainda as seguintes vantagens em relação ao processo FAD: menor consumo de energia, menor quantidade de peças móveis, menor consumo de reagentes e maior tranquilidade de operação.

Entre as desvantagens deste processo pode-se citar a alta quantidade de água removida juntamente com as proteínas e a formação de correntes de convecção, principalmente no inverno.

## 6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho podem ser resumidas como:

(a) A carga orgânica total do efluente é variável por fatores vinculados ao processo de produção de proteínas isoladas. A relação sólidos suspensos/totais é função da atividade do biodigestor, onde os principais parâmetros que influenciam são a temperatura e o tempo de residência.

(b) A estabilidade das proteínas em suspensão ocorre pela ação conjugada do mecanismo eletrostático com o mecanismo de estabilização estérica. O ponto isoelétrico das proteínas de soja suspensas no efluente é variável dentro do intervalo de pH de 3,7 a 4,5, com estreita correlação com o pH de maior precipitação das proteínas.

(c) A desestabilização das proteínas de soja suspensas no efluente e a agregação em flocos de alta qualidade é realizada eficientemente através da adição de 200 a 300 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , ajuste do pH para próximo ao ponto isoelétrico e emprego de 2 a 3 mg/l de polímero do tipo poliácridamida aniônica. A adição do efluente da saboaria, em proporções inferiores a 4% da vazão total, não é prejudicial à sensitização das proteínas.

(d) A adição de polímeros sintéticos (poliacridamidas aniônicas de alto peso molecular), aos flocos previamente coagulados, promove hidrofobicidade e o aumento na velocidade dos processos FAD e sedimentação. Estudos em laboratório mostram que, nas condições estabelecidas no item (c), o processo FAD é cineticamente mais rápido que a sedimentação. Em ambos processos, pode-se esperar uma eficiência de remoção de sólidos suspensos de 85%.

(e) Em planta industrial, o processo de sedimentação apresenta melhores resultados de eficiência que a FAD. Isto se deve a maior sensibilidade do processo FAD às condições físico-químicas do sistema, necessitando flocos de alta qualidade e hidrofóbicos para a adesão microbolha-partícula.

Problemas de operação em planta industrial nem sempre permitem alcançar esta condição.

(f) A aplicação de um segundo estágio conjugado ao item (c) - tanto para a recuperação de proteínas de alta qualidade no ponto isoelétrico como através da desestabilização/insolubilização em pH básico com  $\text{Ca(OH)}_2$  - necessitam futuros estudos para a viabilização do emprego destas etapas.

## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Em prosseguimento aos estudos realizados nesta dissertação, sugere-se o desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

(a) Um estudo mais amplo e detalhado para otimizar a floculação das proteínas. Ênfase no emprego de polímeros sintéticos e naturais (puros e/ou comerciais) na sensitização com  $\text{FeCl}_3$ .

(b) Estudar a viabilidade de remoção de proteínas pelos processos "foam-flotation" e ultrafiltração.

(c) Um estudo comparativo e detalhado em âmbito físico-químico, bioquímico e econômico para a recuperação das proteínas do efluente nas seguintes condições: (i) desestabilização no ponto isoelétrico sem adição de reagentes; (ii) desestabilização no ponto isoelétrico com adição de coagulantes e polímeros; (iii) desestabilização por "salting out" ou em pH básico. Deverá ter como objetivo a busca de utilizações mais nobres para as proteínas, otimização de reagentes, otimização de processos e balanços de custos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. 4.ed. New York: John Wiley, 1982. 664p.
2. ALTSCHUL, A.M. Processed plant protein foodstuffs. New York: Academic Press, 1958. 955p.
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, 1980, p.489-493.
4. AOAC. Official methods of analyses of the association of official agricultural chemists. 13.ed. Washington: Willian Horwitz, 1980.
5. ASAKURA, S., OOSAWA, F. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. The Journal of Chemical Physics, v.22, p.1255, 1954.
6. ASAKURA, S., OOSAWA, F. J. Polym. Sci., v.33, p.183, 1958. Apud\* CATES, D.L., HIRTZEL, C.S., Influence of volume-restriction effect on phase separation phenomena in steric dispersions. Journal of Colloid and Interface Science, v.120, p.404-418, December 1987.
7. BAU, H.M. et al. Comparison of cold-, acid- and salt-precipitated soy proteins. Journal of Food Science, v.43, p.106-111, 1978.
8. BENCKE, S.G. Tratamento de soluções de cromo (III) por flotação por ar dissolvido. Porto Alegre: PPGEMM, 1987. 137p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, UFRGS.

9. BRATBY, J., MARAIS, G.V.R. Saturation performance in dissolved-air (pressure) flotation. Water Research, v.9, p.929-936, 1975.
10. BRATBY, J., MARAIS, G.V.R. Flotation. In: PURCHAS, D.B. (Ed.). Solid/liquid separation equipment scale-up. Croydon: Upland Press, 1977a. cap.5, p.155-198.
11. BRATBY, J., MARAIS, G.V.R. Thickening of brown water sludges by dissolved-air (pressure) flotation. Water S.A., v.3, n.4, p.202-212, October 1977b.
12. BRATBY, J. Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment. Croydon: Uplands Press, 1980. 354p.
13. CATES, D.L., HIRTZEL, C.S., Influence of volume-restriction effect on phase separation phenomena in steric dispersions. Journal of Colloid and Interface Science, v.120, p.404-418, December 1987.
14. CHARM, S.E. Foam separation of enzymes and other proteins. In: LEMLICH, R. Adsorptive bubble separation techniques. New York: Academic Press, 1972. cap.9, p.157-174.
15. CHURCHILL, R.J., TACCHI, K.J. A critical analysis of flotation performance. Water, v.74, n.178, p.290-299, 1977.
16. COMMITTEE REPORT. State of the art of coagulation: mechanisms and stoichiometry. Journal of the American Water Works Association, v.65, p.99-108. February 1971.

17. CRANK, D.L. (Consultor da SAMRIG) Comunicação pessoal. Porto Alegre, 1989.
18. CUMPER, C.W.N. Trans. Faraday Soc., v.49, p.1360, 1953. Apud\* OSTERMAIER, DOBIAS, B. The separation of proteins from their mixtures using flotation. Colloids and Surfaces, v.14, p.199-208, 1985.
19. ELDRIDGE, A.D., HALL, P.K., WOLFF, W.J. Stable foams from unhydrolyzed soybean protein. Food Technology. v.17, p.1592-1595, December 1963.
20. FITCH, E.B., STEVENSON, D.G. Gravity separation equipment: clarification and thickening. In: PURCHAS, D.B. (Ed.). Solid/liquid separation equipment scale-up. Croydon: Upland Press, 1977. cap.4, p.81-153.
21. GLASSTONE, A. Tratado de química física. Aguilar, 1960. 1179p.
22. GOCHIN, R.J., SOLARI, J. The role of hydrophobicity in dissolved air flotation. Water Research, v.17, n.6, p.651-657, 1983.
23. GRABENBAUER, G.C. Continuous isoelectric precipitation of soybean protein. Ames: Iowa Sate University, 1981. Thesis (Master Science).
24. GREGORY, J. Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. Journal of Colloid Interface Science, v.42, p.448-456, February 1973.
25. GREGORY, J. Effects of polymers on colloid stability. In: IVES, K.J. The scientific basis of flocculation. Alphen aan den Rijn: Sijthoff & Noordhoff, 1978. p.101-130.



26. GULAS, V. et al. Factors affecting the design of dissolved air flotation systems. Journal of the Water Pollution Control Federation, v.50, p.1835-1840, July 1978.
27. HARVEY, E.N. et al. Bubble formation in animals, I. Physical factors. Journal of Cellular and Comparative Physiology, v.24, p.1-22, 1944.
28. HAYS, W.L. Statistics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1963. 719p.
29. HOPWOOD, A.P., ROSEN, G.D. Protein and fat recovery from effluents. Process Biochemistry, v.7, p.15-17, March 1972.
30. HORIUCHI, T. et al. Food Chem. v.3, p.35, 1978. Apud\* KINSELLA, J.E. Functional properties of soy proteins. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.56, p.242-258, March 1979.
31. HUNTER, R.J. Zeta potential in colloid science. London: Academic Press, 1981. 386p.
32. ISRAELACHVILI, J.N., NINHAM, B.W. Intermolecular forces - the long and short of it. Journal of Colloid and Interface Science, v.58, n.1, January 1977.
33. KINSELLA, J.E. Functional properties of soy proteins. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.56, p.242-258, March 1979.

34. KITCHENER, J.A. Flocculation in mineral processing. In: IVES, K.J. The scientific basis of flocculation. Alphen aan den Rijn: Sijthoff & Noordhoff, 1978. p.283-328.
35. KITCHENER, J.S., GOCHIN, R.J. The mechanism of dissolved air flotation for potable water: basic analysis and a proposal. Water Research, v.15, p.585-590, 1981.
36. KITCHENER, J.A. The froth flotation process: past, present and future - in brief. In: IVES, K.J. The scientific basis of flotation. Netherlands: Nijhoff Publishers, 1984, p.3-52.
37. KOISHI, M., MATIJEVIC, E. The microflotation of egg albumin and hemoglobin. Journal of Colloid and Interface Science, v.79, n.2, p.486-495, February 1981.
38. KRUGER, J. Estação de tratamento para preservação do rio. Jornal Vale dos Sinos, São Leopoldo, 14 de junho, 1990. Suplemento especial.
39. KUAJARA, O.D.P. Remoção de óleos emulsificados por FAD. Porto Alegre: PPGEMM, 1983. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, UFRGS.
40. LAWHOWN, J.T., RHEE, K.D., LUSAS, E.W. Soy protein ingredients prepared by new process - aqueous processing and industrial membrane isolation. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.58, n.3, p.377-384, March 1981.

41. LEHNINGHER, A.L. Biochemistry. 4.ed. New York: Worth Publishers, 1981, 1104p.
42. LIGHT, A. Proteins - structure and fuction. New Jersey: Prentice-Hall, 1974. 165p.
43. LYKLEMA, J. Surface chemistry of colloids in connection with stability. In: IVES, K.J. The scientific basis of flocculation. Alphen aan den Rijn:: Sijthoff & Noordhoff, 1978. p.3-36.
44. MARKLEY, K.S. Soybeans and soybean products. New York: Interscience, 1950. v.1, p.275-370.
45. McNAUGHTON, J.L. Color, trypsin inhibitor and urease activity as it affects growth of broilers. Journal of the American Oil Chemists' Society. v.58, n.3, p.321-324, March 1981.
46. METCALF, L., EDDY, H.P. Wastewater Engineering: collection, treatement, disposal. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972. 782p.
47. NAISMITH, W.E.F. Biochem. Biophys. Acta, v.16, p.203, 1955. Apud\* PEARSON, A.M. Soy proteins. In: HUDSON, B.J.F. (Ed.). Developments in food proteins. London: Applied Science Pub. 1983, v.2, cap.2, p.67-108.
48. NAPPER, D. H., NETSCHEY, A. Studies of the steric stabilization of colloidal particles. Journal of Colloidal and Interface Science, v.37, n.3, p. 528-535, 1971.

49. OHREN, J.A. Process and product characteristics for soya concentrates and isolates. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.58, n.3, p.333-335, March 1981.
50. OSTERMAIER, K., DOBIAS, B. The separation of proteins from their mixtures using flotation. Colloids and Surfaces, v.14, p.199-208, 1985.
51. PACKHAM, R.F., SHEIHAM, I. Developments in the theory of coagulation and flocculation. Journal of Institution of Water Engineer and Scientists, v.2, n.3, p.96-108, 1977.
52. PEARSON, A.M. Soy proteins. In: HUDSON, B.J.F. (Ed.). Developments in food proteins. London: Applied Science Pub. 1983, v.2, cap.2, p.67-108.
53. PETENATE, M.A. de A.M. Kinetics of protein aggregate growth and breakage during isoelectric precipitation. Ames: Iowa State University, 1982. 81p. Dissertation (Doctor of Philosophy).
54. PURCHAS, D.B. Sólido/liquid separation technology. Croydon: Upland Press, 1981. p.308-505.
55. RAMALHO, R.S. Introduction to wastewater treatment processes. New York: Academic Press, 1977. 409p.
56. READ, A.D., HOLLICK, C.T. Selective flocculation techniques for recovery of fine particles. Mineral Science Engineering, v. 8, p.202-213, 1976.
57. RECH, R.L., NETO, V. Comunicação pessoal. Porto Alegre, 1990.

58. REES, A.J., RODMAN, D.J., ZABEL, T.F. Dissolved air flotation for solid/liquid separation. Journal of Separation and Processing Technology, v.1, n.3, p.19-23, 1980.
59. ROBERTS, R.C., BRIGGS, D.R. Isolation and characterization of the 7S component of soybean globulins. Cereal Chemistry, v.42, p.71-85, January 1965.
60. ROSEN, M.J. Surfactants and interfacial phenomena. A Wiley-Interscience Publication, 1978. 303p.
61. RUBIN, A.J. Removal and use of hydrolyzable metals in foam separations. In: LEMLICH, R. Adsorptive bubble separation techniques. New York: Academic Press, 1972. cap.13, p.199-217.
62. RUBIO, J. Flocculation by poly (ethylene oxide): mechanism and applications. London: Imperial College of Science and Technology, 1977. 179p. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of London.
63. RUBIO, J. The flocculation properties of poly (ethylene oxide). Colloids and Surfaces, v.3, p.79-95, 1981.
64. SCHAW, D.J. Introduction to colloid and surface chemistry. London: Butterworths & Co, 1970, 236p.
65. SCHLAUCH, R.M. Coagulation for gravity type clarification and thickening. In: SCHWOYER, W.L.K. Polyelectrolytes for water and wastewater treatment. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1981. 275p.

66. SMITH, A.K., CIRCLE, S.J. 1935. Apud\* ALTSCHUL, A.M. Processed plant protein foodstuffs. New York: Academic Press, 1958. 955p.
67. SMITH, R.W. Flotation of algae, bacteria and other microorganisms. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, v.4, p.277-299, 1989.
68. SOLARI, J.A. Selective dissolved air flotation of fine mineral particles. London: Imperial College, Royal School of Mines, 1980. 292p. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of London.
69. SOLARI, J.A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido. Engenharia Sanitária, v.20, n.3, p.332-335, Julho/Setembro 1981.
70. SOLARI, J.A., RUBIO, J. Effect of polymeric flocculants on solid-liquid separation by dissolved air flotation. In: International Conference on Reagents in the Mineral Industry. Proceedings. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1984. p.271-276.
71. SOLARI, J.A., GOCHIN, R.J. Fundamental aspects of microbubble flotation processes. [s.l.: s.n., 1990] 36p. Não publicado.
72. TAKAHASHI, T., MIYAHARA, T., MOCHIZUKI, H. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation. Journal of Chemical Engineering of Japan, v.12, n.4, p.275-280, 1979.
73. TRAVERS, S.M., LOVETT, D.A. Pressure flotation of abattoir wastewaters using carbon dioxide. Water Research, v.19, n.12, p.1479-1482, 1985.

74. TREZZI, H. Maiores poluidores prometem limpeza até 1989. Diário do Sul, 29 de junho de 1988.
75. URBAN, M.R. Aspects of bubble formation in dissolved air flotation. London: University of London, 1978. Thesis (Doctor of Philosophy).
76. VRABLIK, E.R. Fundamental principles of dissolved-air flotation of industrial wastes. In: Industrial Waste Conference. Proceedings. Lafayette, Indiana: Purdue University, 1959, p.743-779.
77. WOLF, W.J., BRIGGS, D.R. Arch. Biochem. Biophys., v.85, p.186, 1959. Apud\* PEARSON, A.M. Soy proteins. In: HUDSON, B.J.F. (Ed.). Developments in food proteins. London: Applied Science Pub. 1983, v.2, cap.2, p.67-108.
78. WOLF, W.J. Baker's Dig., v.43, n.5, p.30, 1969. Apud\* PEARSON, A.M. Soy proteins. In: HUDSON, B.J.F. (Ed.). Developments in food proteins. London: Applied Science Pub. 1983, v.2, cap.2, p.67-108.
79. WOLF, W.J. Progress and future needs for research in soya protein utilization and nutrition. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.58, n.3, p.467-472, March 1981.
80. YATSUMATSU, K. et al., Agric. Biol. Chem., v.36, p.719, 1972. Apud\* KINSELLA, J.E. Functional properties of soy proteins. Journal of the American Oil Chemists' Society. v.56, p.242-258, March 1979.
81. ZABEL, T. Flotation in water treatment. [S.1.:s.n.,198\_]

\* Apud - citado por