

Artigo**MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DAS PROTEÍNAS DO SORO EM TANQUES AGITADOS****Modeling of adsorption process of whey proteins in tanks shaken***Sérgio Henriques SARAIVA^{1*}**Luis Antonio MINIM²**Maria da Penha Piccolo RAMOS³***RESUMO**

O objetivo desse trabalho foi modelar o processo de adsorção das proteínas do soro, α -la e β -lg, pela resina de troca aniônica Streamline Q XL em tanques agitados. Foi desenvolvido um procedimento numérico para a solução do modelo de transferência de massa para adsorção em tanques agitados que considera difusão dentro da partícula, resistência à transferência de massa no filme líquido na superfície da partícula e equilíbrio local. O modelo foi capaz de simular rapidamente, com um tempo de simulação variando de 10 segundos a 47 segundos, a adsorção simultânea das proteínas do soro, α -lactoalbumina (α -la) e β -lactoglobulina (β -lg), por uma resina de troca iônica. A comparação de curvas de cinética obtidas experimentalmente com as curvas simuladas mostrou que o modelo é adequado para o estudo desses sistemas. A partir do modelo desenvolvido várias simulações foram feitas para estudar o efeito dos parâmetros de transferência de massa, coeficiente de difusão e coeficiente de transferência de massa, na cinética de adsorção das proteínas α -la e β -lg.

Palavras-chave: α -lactoalbumina; β -lactoglobulina; simulação; proteínas do soro.

ABSTRACT

It was developed a numerical procedure for the solution of the mass transfer model of adsorption in stirred tanks that considers intraparticle diffusion, mass transfer resistance in the liquid film at the particle surface and local equilibrium. The model was capable of simulating quickly, with a simulation time varying from 10 seconds to 47 seconds, the simultaneous adsorption of whey proteins, α -lactalbumin (α -la) and β -lactoglobulin (β -lg), by an ionic exchange resin. The comparison of experimental and simulated kinetic curves showed that the model is adequate for the study of these systems. From the developed model some simulations were made to study the effect of the mass transfer parameters, diffusion coefficient and mass transfer coefficient, in the adsorption kinetics of proteins α -la and β -lg.

Keywords: α -lactoalbumina; β -lactoglobulina; simulation; whey proteins.

-
- 1 Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Professor Adjunto da Universidade Federal do Espírito Santo UFES, campus Alegre, Alegre, Espírito Santo, Brasil. E-mail: sergiohsaraiva@gmail.com
 - 2 Doutor em Engenharia Química. Professor Associado da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, Minas Gerais, Brasil. E-mail: lminim@ufv.br
 - 3 Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Professora Adjunta da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), campus São Mateus, São Mateus, Espírito Santo, Brasil. E-mail: penhpiccolo@ceunes.ufes.br
- * Autor para correspondência: Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário, S/N. Centro, Alegre, ES. Caixa Postal 16. CEP: 29500-000. E-mail: sergiohsaraiva@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Estima-se que seja gerado no mundo cerca de 145 bilhões de quilograma por ano de soro, sendo que o Brasil contribui para esta geração em aproximadamente 6%. Embora exista a possibilidade de tratamento desse material, muitos produtores optam por utilizar parte do resíduo como subproduto destinado a alimentação animal e muitos descartam o excedente diretamente nos rios, sem nenhum tipo de tratamento. Isso representa o mais sério problema de poluição causado pelos laticínios. Cerca de 50% da produção mundial de soro é desperdiçada em plantas de tratamento de águas residuais ou ainda utilizada para a alimentação animal. Estima-se ainda que 100 Kg de soro despejado nos mananciais equivalem à poluição gerada por 45 pessoas/dia. Além disso, as indústrias produtoras de queijo no Brasil são, em geral, de pequeno e médio porte, não dispondo de meios econômicos ou tecnológicos para o adequado aproveitamento do soro de queijo, fato que vem a contribuir para o incremento dessa problemática visto o descarte inadequado diretamente em cursos hídricos (SILVA et al., 2004; GUIMARÃES et al., 2010; GABARDO, 2011).

As indústrias de alimentos exploram as propriedades funcionais e físico-químicas das proteínas, tais como absorção e ligação de água, capacidade de formação de gel, elasticidade, emulsificação entre outras, na produção de alimentos processados como carnes, pães, biscoitos, cereais matinais, massas, produtos de confeitaria, queijos, iogurtes e sorvetes (CAYOTE; LORIENT, 1997).

As proteínas do soro de leite bovino que ocorrem em maior quantidade são a α -lactoalbumina (α -la) e a β -lactoglobulina (β -lg) (Tabela 1). Elas representam aproximadamente 70% do total de proteínas do soro e são responsáveis pelas propriedades de hidratação, formação de gel e propriedades relacionadas à atividade na superfície (propriedades emulsificante e espumante) (CAYOT; LORIENT, 1997).

Indústrias em todo o mundo processam anualmente milhões de toneladas de produtos proteicos, gerando uma grande quantidade de resíduos ricos em proteínas que, por apresentarem alto valor biológico, têm despertado crescente interesse em seu aproveitamento

para nutrição humana ou animal. Além disso, a produção de proteínas com funções terapêuticas, entre outras, revela a necessidade de se desenvolver, a custos cada vez menores, processos biotecnológicos eficientes para a recuperação, separação e purificação dessas proteínas a partir do meio onde foram produzidas (ATKINSON, SAINTE, 1982).

Muitos dos processos de purificação de proteínas envolvem pelo menos um passo cromatográfico. Geralmente, a cromatografia é a etapa chave para o sucesso de um processo de purificação (SIMPSON, 1994). O grande sucesso das separações cromatográficas de proteínas é a sua habilidade de atingir elevado grau de pureza a partir de misturas com reduzidas concentrações dos compostos de interesse (BOSCHETTI; COFFMAN, 1998). O desenvolvimento de métodos e técnicas para a separação e purificação de macromoléculas biológicas, como as proteínas, tem sido um pré-requisito importante para muitos dos avanços feitos pela biociência e pela biotecnologia nos últimos anos (ERSSON et al., 1998). Cromatografia é uma técnica de purificação bastante utilizada pelas indústrias química, farmacêutica, petrolífera e de alimentos. É a técnica de purificação mais empregada na indústria biotecnológica (GHOSE; CRAMER, 2001). Essa técnica tem sido muito utilizada na purificação de antibióticos, aminoácidos, peptídeos, proteínas, hormônios, anticorpos, vacinas e outros materiais biologicamente ativos. O processo de cromatografia tem encontrado aplicação na área de alimentos tais como o tratamento de sucos de frutas, vinhos e óleos vegetais e na purificação de xarope de frutose obtido do amido de milho por tratamento enzimático. Ela tem sido usada na purificação de produtos tais como vitaminas, ácido cítrico e produtos agrícolas (SHUEY, 1990; SPIEKER et al., 1998).

Vários métodos de cromatografia preparativa para o fracionamento de proteínas do soro têm sido relatados. Cromatografia de troca aniônica em QMA-Spherosil foi usada para concentrar as proteínas do soro e separá-las da lactose, por meio da eluição das proteínas adsorvidas usando ácido clorídrico (SKUDDER, 1985). Hahn et al. (1998) fracionaram as proteínas do soro utilizando cromatografia de

Tabela 1 – Composição protéica do soro de leite bovino.

| Proteína | Concentração média no soro (g/L) | Massa Molar (kDa) | Ponto isoelétrico |
|-------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| β -Lactoglobulina | 3-4 | 18,4 | 5,2 |
| α -Lactoalbumina | 1,5 | 14,2 | 4,7-5,1 |
| Albumina do soro | 0,3-0,6 | 69 | 4,9 |
| Imunoglobulinas | 0,6-0,9 | 150-900 | 5,8-7,3 |
| Lactoperoxidase | 0,06 | 78 | 9,6 |
| Lactoferrina | 0,05 | 78 | 8,0 |
| Protease-peptona | 0,5 | 4-20 | |

Fonte: McKenzie (1970).

troca catiônica. Ye et al. (2000) isolaram lactoferrina, lactoperoxidase, α -la e β -lg do soro bovino usando um trocador catiônico e um trocador aniônico em sequência. El-Sayed; Chase (2009) usaram adsorção em troca catiônica em pH 3,7 para adsorver as proteínas α -la e β -lg do soro. Duet al. (2013) usaram uma coluna de troca catiônica em leite expandido para purificar lactoferrina do soro.

Quando se aplica uma operação cromatográfica para um novo sistema, ou quando se deseja aumentar a escala do processo, é comum a realização de numerosos experimentos. Como geralmente os produtos são valiosos e disponíveis somente em pequenas quantidades, os experimentos são caros para serem conduzidos. Isto é especialmente verdadeiro para a separação de proteínas. Dessa forma, torna-se necessário prever o desempenho do processo por meio da modelagem matemática e da simulação computacional para minimizar o número de experimentos requeridos (KEMPE et al., 1999). Estudos experimentais usando solutos biológicos são caros e complexos. A simulação desses sistemas usando modelos computacionais pode ser uma alternativa eficiente e econômica para propostas de otimização e de aumento de escala. Embora alguns experimentos ainda sejam necessários, a modelagem computacional e a simulação numérica podem reduzir amplamente o número de experimentos (SPIEKER et al., 1998).

O objetivo desse trabalho foi modelar o processo de adsorção das proteínas do soro, α -la e β -lg, pela resina de troca aniônica Streamline Q XL em tanques agitados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Modelo de transferência de massa

Arves;Liapis (1987) apresentaram um modelo geral para prever o comportamento dinâmico da adsorção em tanques agitados. Esse modelo leva em consideração a difusão dentro dos poros da partícula e a resistência à transferência de massa no filme de líquido na superfície da partícula. Horstmann; Chase (1989) e Carrère (1993) utilizaram um modelo similar para a adsorção de proteínas em resinas trocadoras de íons. As equações do modelo englobam um balanço de massa sobre a partícula e um balanço de massa na fase líquida externa à partícula. As seguintes considerações básicas foram utilizadas para a formulação do modelo:

1. O processo de adsorção é isotérmico.
2. Os adsorventes porosos são esféricos e uniformes com relação ao tamanho.
3. Existe equilíbrio local para cada componente entre a superfície do poro e o líquido estagnado dentro dos poros.
4. Os coeficientes de difusão e de transferência de massa são constantes e independentes de efeitos de mistura dos componentes.

Com essas considerações, as seguintes equações

podem ser formuladas a partir do balanço de massa para cada componente nas fases extrapartícula e intrapartícula, respectivamente:

$$\frac{\partial C_{bi}}{\partial t} + \frac{3V_p k_i}{R_p V_b} (C_{bi} - C_{pi,R=R_i}) = 0 \quad (1)$$

$$(1 - \varepsilon^b) \frac{\partial C_{bi}}{\partial C_{s2}} + \varepsilon^b \frac{\partial C_{bi}}{\partial C_{s1}} - \varepsilon^b \gamma^b \left[\frac{V_s}{I} \frac{\partial C_{bi}}{\partial C_{s1}} \left(V_s \frac{\partial C_{bi}}{\partial C_{s1}} \right) \right] = 0 \quad (2)$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno

$$t = 0 \Rightarrow C_{bi} = C_{0i} \quad (3)$$

$$t = 0 \Rightarrow C_{pi} = 0 \quad (4)$$

$$R = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_{pi}}{\partial R} = 0 \quad (5)$$

$$R = R_p \Rightarrow \frac{\partial C_{pi}}{\partial R} = -\frac{k_i}{\varepsilon_p D_{pi}} (C_{bi} - C_{pi,R=R_i}) \quad (6)$$

Em que C_{bi} é a concentração do componente i na fase líquida extrapartícula, C_{pi} é a concentração do componente i na fase líquida intrapartícula, C_{0i} é a concentração inicial na fase líquida, C_{s1}^{pi} é a concentração do componente i na fase sólida da partícula, D_{pi} é o coeficiente de difusão do componente i , k_i é o coeficiente de transferência de massa para o componente i , R é a coordenada radial para a partícula, R_p é o raio da partícula, t é o tempo, V_b é o volume de líquido no tanque, V_p é o volume de adsorvente no tanque e γ é a porosidade da partícula,

Introduzindo as variáveis adimensionais:

$$c_{bi} = \frac{C_{bi}}{C_{0i}}; \quad c_{pi} = \frac{C_{pi}}{C_{0i}}; \quad r = \frac{R}{R_p}; \quad \tau = \frac{t D_{pi}}{R_p^2}; \quad Bi = \frac{k_i R_p}{\varepsilon_p D_{pi}}$$

Em que Bi é o número adimensional de Biot para a transferência de massa, que representa a razão da transferência de massa convectiva pela transferência de massa difusiva.

O sistema de equações diferenciais parciais pode ser transformado nas seguintes formas adimensionais:

$$\frac{dc_{bi}}{d\tau} = -\frac{3V_p}{V_b} Bi (c_{bi} - c_{pi,r=1}) \quad (7)$$

$$\frac{\partial c_{bi}}{\partial C_{s2}} \left[(1 - \varepsilon^b) c_{s1}^{bi} + \varepsilon^b c_{s1}^{bi} \right] - \varepsilon^b \left[\frac{V_s}{I} \frac{\partial c_{bi}}{\partial C_{s1}} \left(V_s \frac{\partial c_{bi}}{\partial C_{s1}} \right) \right] = 0 \quad (8)$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno adimensionalizadas:

$$\tau = 0 \Rightarrow c_{bi} = 1 \tag{9}$$

$$\tau = 0 \Rightarrow c_{pi} = 0 \tag{10}$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_{pi}}{\partial r} = 0 \tag{11}$$

$$r = 1 \Rightarrow \frac{\partial c_{pi}}{\partial r} = \text{Bi}(c_{bi} - c_{pi,r=1}) \tag{12}$$

As Eq. (1) e (2) são acopladas via $C_{pi}^{S, R=R_p}$ que é a concentração do componente i na superfície da partícula. Na Eq. (2), C_{pi}^s é a concentração do componente i na fase sólida do adsorvente com base na unidade de volume do sólido, excluindo os poros. Ela está diretamente associada com as isotermas de adsorção que estão acopladas ao sistema de equações diferenciais parciais com base na consideração 3. No presente trabalho utilizou-se a isoterma de Langmuir (1916) como modelo de equilíbrio (Eq. 13).

$$C_{pi}^S = \frac{q_m C_{pi}}{k_d + C_{pi}} \tag{13}$$

As seguintes correlações empíricas foram utilizadas para estimar os parâmetros de transferência de massa:

Coefficiente de transferência de massa (TRUEI et al., 1992):

$$\text{Sh} = \frac{k_i 2R_p}{D_{pi}} = 2 + 1.45 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \tag{14}$$

Em que, $\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{pi}}$ e $\text{Re} = \frac{\phi_j N_j \rho}{\mu}$ são os números adimensionais de Schmidt e de Reynolds, respectivamente, e Sh é o número adimensional de Sherwood.

Coefficiente de difusão (YOUNG et al., 1980):

$$D_{pi} = 8.31 \cdot 10^{-8} \frac{T}{\mu M_i^{1/3}} \tag{15}$$

Em que T é a temperatura, em kelvin, μ é a viscosidade da fase fluida, em $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ e M_i é a massa molar do componente i .

Solução numérica do modelo

A Eq. (8) foi discretizada, em relação à coordenada espacial r , utilizando a técnica de diferenças finitas centrais com n nós ao longo de r , gerando as seguintes equações diferenciais ordinárias:

- Centro da partícula:

$$\left(\varepsilon_p \frac{\partial c_{pi}}{\partial \tau} + (-\varepsilon_p) \frac{\partial c_{pi}^i}{\partial \tau} \right) \Big|_1 = \frac{6\varepsilon_p}{\Delta r^2} (c_{pi,2} - c_{pi,1}) \tag{16}$$

- Interior da partícula:

$$\left(\varepsilon_p \frac{\partial c_{pi}}{\partial \tau} + (-\varepsilon_p) \frac{\partial c_{pi}^i}{\partial \tau} \right) \Big|_j = \left(\frac{\varepsilon_p}{\Delta r^2} - \frac{\varepsilon_p}{r \Delta r} \right) c_{pi,j-1} - \frac{2\varepsilon_p}{\Delta r^2} c_{pi,j} + \left(\frac{\varepsilon_p}{\Delta r^2} + \frac{\varepsilon_p}{r \Delta r} \right) c_{pi,j+1} \tag{17}$$

- Superfície da partícula:

$$\left(\varepsilon_p \frac{\partial c_{pi}}{\partial \tau} + (-\varepsilon_p) \frac{\partial c_{pi}^i}{\partial \tau} \right) \Big|_j = \frac{2\varepsilon_p}{\Delta r^2} c_{pi,j-1} - \left(2\varepsilon_p \text{Bi} + \frac{2\varepsilon_p \text{Bi}}{\Delta r} + \frac{2\varepsilon_p}{\Delta r^2} \right) c_{pi,j} + \left(2\varepsilon_p \text{Bi} + \frac{2\varepsilon_p \text{Bi}}{\Delta r} \right) c_{bi} \tag{18}$$

O índice subscrito após as barras indica o nó ao longo de r . Na Eq. (17), j deve variar de 1 a n . Assim, foram geradas n equações diferenciais ordinárias para a partícula e 1 equação para o líquido fora da partícula, ou seja, $n + 1$ equações diferenciais ordinárias para cada soluto, totalizando $(n + 1)N_c$ equações diferenciais ordinárias, sendo N_c o número de componentes. As equações diferenciais ordinárias resultantes foram resolvidas utilizando o método totalmente implícito de diferenças finitas, ou seja, diferenças finitas com o passo à frente, também conhecido como método de Euler implícito. Isso resultou em um sistema de equações algébricas, não linear, com $(n + 1)N_c$ equações em cada incremento de tempo, que é resolvido utilizando o método de Gauss-Seidel. Nesse trabalho foi utilizada uma tolerância de 10^{-8} como critério de convergência do método Gauss-Seidel. O perfil de concentração na fase extrapartícula e intrapartícula foi acompanhado visualmente de forma gráfica durante todo o tempo da simulação. Essas características foram implementadas em um programa desenvolvido em Visual Basic. Todas as simulações foram realizadas em um PC Pentium – 2 GHz. O tempo gasto nessas simulações variou de 10 segundos a 47 segundos.

Experimentos

Para condicionar a resina Streamline Q XL (diâmetro médio de partícula de 46 μm ; densidade da partícula seca de 2,1 mg/mL), procedeu-se sua lavagem com água destilada, seguida do duplo pré-condicionamento com solução-tampão de Tris-HCl 0,1 M pH 7,4 por 30 minutos em agitação suave. Em seguida, condicionou-se a mesma com solução tampão de Tris-HCl 0,045 M pH 7,4 por 12 horas em agitação

suave, seguida de filtração à vácuo para retirada de líquido. Para obtenção das curvas de cinética de adsorção, adicionou-se a 10 filtros-seringa 100 mg de resina condicionada e 2 mL de solução contendo 5% (m/v) de isolado protéico de soro, deixando-se o sistema sob leve agitação. Os filtros-seringa foram mantidos sob agitação e foi retirado um filtro seringa para quantificação de proteínas na fase líquida nos seguintes tempos, em minutos: 0; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 5; 15; 30 e 60. O incremento no tempo foi menor no início para garantir a presença de pontos representativos na cinética de redução da concentração antes que o equilíbrio fosse atingido. A quantificação de proteínas das amostras foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência segundo Ferreira (2001). A determinação dos parâmetros do modelo de Langmuir para as proteínas em estudo foram realizadas por Fontanet al. (2003) e os valores de q_m e k_d ajustados foram respectivamente iguais a 48,86 mg/g e 0,04 mg/mL para α -la e 179,29 mg/g e 0,20 mg/mL para β -lg.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito dos parâmetros de transferência de massa

Por meio do modelo matemático desenvolvido, estudou-se o efeito dos parâmetros de transferência de massa, coeficiente de difusão, D_p , e coeficiente de transferência de massa, k , sobre a transferência de massa dos sistemas em estudo. Em todas as simulações foram considerados valores de concentração inicial para α -la e para β -lg de 1,5 mg/mL e 4 mg/mL, respectivamente. O volume líquido no tanque foi de 100 mL e a massa de resina foi de 5 g.

Efeito do coeficiente de difusão

Para avaliar a influência do coeficiente de difusão na cinética de transferência de massa das proteínas α -la e β -lg fixou-se o valor do coeficiente de transferência de

massa em 2×10^{-3} cm/s, valor esse que representa uma baixa resistência à transferência de massa no filme. Para valores de coeficiente de difusão acima de $1,0 \times 10^{-6}$ cm²/s a transferência de massa foi extremamente rápida, ou seja, a resistência à transferência de massa por difusão foi baixa (Figura 1). No entanto, para valores abaixo de $5,0 \times 10^{-7}$ cm²/s a cinética já não foi tão rápida, e a difusão tornou-se um fator limitante à transferência de massa. Coeficientes de difusão de proteínas em matrizes cromatográficas são da ordem de 10^{-7} cm²/s (SPIEKER et al., 1998). Dessa forma, modelos para adsorção de proteínas não devem desprezar a resistência à transferência de massa por difusão, a menos que a resistência à transferência de massa no filme seja muito maior que a resistência devido à difusão, o que normalmente não ocorre em processos de cromatografia preparativa.

Efeito do coeficiente de transferência de massa

Para avaliar a influência do coeficiente de transferência de massa na cinética de transferência de massa das proteínas α -la e β -lg fixou-se o valor do coeficiente de difusão em 5×10^{-6} cm²/s, valor esse que representa uma baixa resistência à transferência de massa por difusão. Para valores de coeficiente de transferência de massa acima de $5,0 \times 10^{-4}$ cm/s a cinética foi extremamente rápida, ou seja, a resistência à transferência de massa no filme foi baixa (Figura 2). No entanto para valores abaixo de $5,0 \times 10^{-4}$ cm/s a cinética já não foi tão rápida, e a transferência de massa no filme tornou-se um fator limitante. A espessura do filme e, portanto, o coeficiente de transferência de massa, é determinado pelas condições hidrodinâmicas e depende da velocidade do líquido em torno da partícula (GUIOCHON et al., 1994).

Comparação com dados experimentais

Para avaliar a adequação do modelo proposto, compararam-se as curvas de cinética obtidas

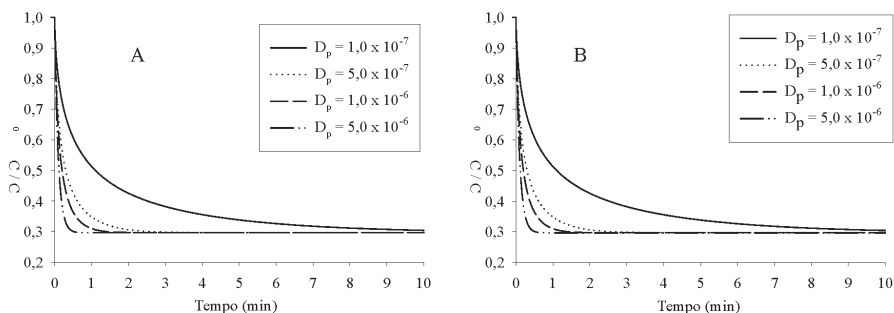


Figura 1 – Cinéticas de transferência de massa simuladas pelo modelo com diferentes valores de coeficiente de difusão para as proteínas: A: α -la e B: β -lg. Os valores de D_p estão em cm²/s.

experimentalmente com aquelas simuladas pelo modelo. Os resultados experimentais e os simulados pelo modelo são apresentados na Figura 3. Nas simulações, os parâmetros de transferência de massa foram obtidos pelas correlações empíricas já apresentadas e seus valores são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de transferência de massa estimados pelas correlações.

| | α -la | β -lg |
|------------------------------------|--------------|-------------|
| Dp (10^{-6} cm ² /s) | 1,0344 | 0,9443 |
| k (10^{-3} cm/s) | 1,1380 | 0,8085 |

A Figura 4 apresenta o gráfico dos valores preditos pelo modelo versus os valores experimentais. A proximidade dos pontos à função identidade ($y = x$)

indica que o modelo proposto é adequado para modelar o processo de adsorção das proteínas do soro α -la e β -lg em tanques agitados. O coeficiente de correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais foi de 0,9926 para a α -la e de 0,9626 para a β -lg. Esses valores de coeficientes de correlação muito próximos de 1,0000 sugerem que o modelo proposto estimou de forma satisfatória as cinéticas de adsorção das proteínas do soro.

4 CONCLUSÕES

O procedimento numérico para a solução do modelo de transferência de massa em tanques agitados que considera difusão dentro da partícula, resistência à transferência de massa no filme líquido na superfície

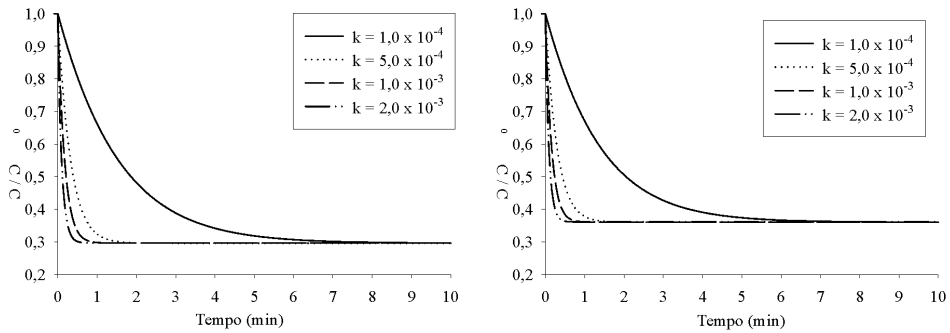


Figura 2 – Cinética de transferência de massa simuladas pelo modelo com diferentes valores de coeficiente de transferência de massa para as proteínas: A: α -la e B: β -lg. Os valores de k estão em cm/s.

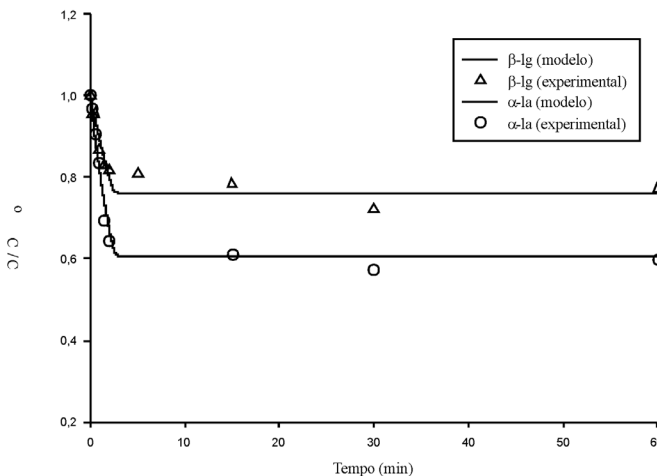


Figura 3 – Cinéticas de transferência de massa das proteínas do soro, α -la e β -lg, experimentais e simuladas.

da partícula e equilíbrio instantâneo na superfície da partícula foi eficiente para a simulação de um processo de adsorção em troca iônica sendo capaz de simular a adsorção simultânea das proteínas do soro α -la e β -lg por uma resina de troca iônica com um tempo de simulação inferior a 1 minuto em um PC Pentium – 2 GHz. O modelo proposto pode ser útil na análise da cinética de transferência de massa em sistemas cromatográficos conduzidos em batelada. A concordância das cinéticas de transferência de massa simuladas com as obtidas experimentalmente demonstra que o modelo proposto é adequado para a simulação dos sistemas em estudo, podendo ser utilizado como uma poderosa ferramenta para as etapas de projeto, otimização e aumento de escala para os processos de adsorção das proteínas do soro em tanques agitados.

Nomenclatura

- Bi_i número de Biot de transferência de massa para o componente i , [-]
- Cb_i concentração do componente i na fase líquida extrapartícula, [mg/mL]
- CO_i concentração inicial na fase líquida, [mg/mL]
- C_{pi} concentração do componente i na fase líquida intrapartícula, [mg/mL]
- C^s_{pi} concentração do componente i na fase sólida da partícula, [mg/g]
- c_{bi} concentração adimensional do componente i na fase líquida extrapartícula, [-]
- c_{pi} concentração adimensional do componente

- i na fase líquida intrapartícula, [-]
- C^s_{pi} concentração adimensional do componente i na fase sólida da partícula, [-]
- D_{pi} coeficiente de difusão do componente i , [cm²/s]
- k_d constante na isoterma de Langmuir, [mg/mL]
- k_i coeficiente de transferência de massa para o componente i , [cm/s]
- M_i massa molar do componente i , [g]
- n número de nós em r , [-]
- N_i velocidade do agitador, [s⁻¹]
- q_m constante na isoterma de Langmuir, [mg/g]
- R coordenada radial para a partícula, [cm]
- R_e número de Reynolds, [-]
- R_p raio da partícula, [cm]
- r coordenada radial adimensional para a partícula, [-]
- S_c número de Schmidt, [-]
- S_h número de Sherwood, [-]
- t tempo, [s]
- T temperatura, [K]
- V_b volume de líquido no tanque, [mL]
- V^p volume de adsorvente no tanque, [mL]
- Δr incremento na direção radial adimensional, [-]

Letras gregas

- $\Delta \tau$ incremento de tempo adimensional, [-]
- ε_p porosidade da partícula, [-]

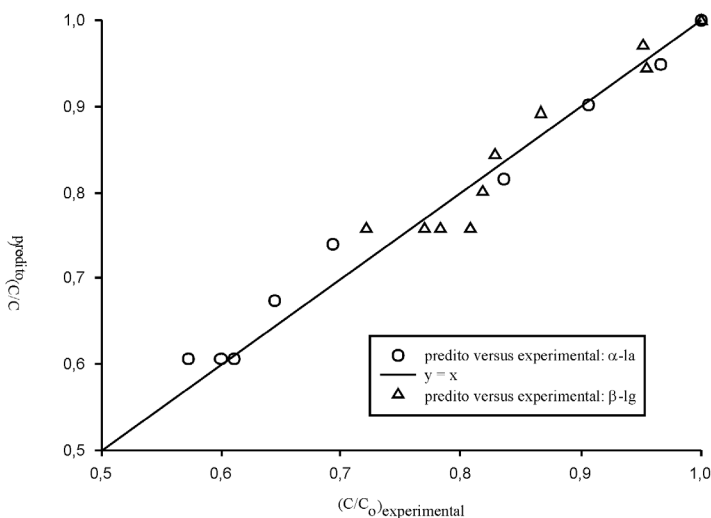


Figura 4 – Gráfico dos valores preditos pelo modelo versus os valores experimentais.

| | |
|----------|---|
| ϕ_1 | diâmetro do agitador, [cm] |
| μ | viscosidade da fase extrapartícula, [g cm ⁻¹ s ⁻¹] |
| ρ | densidade da fase extrapartícula, [g/mL] |
| τ | tempo adimensional, [-] |

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARVES, B. H.; LIAPIS, A. I. The modeling and analysis of the elution stage of biospecific adsorption in fixed beds. **Biotechnology and bioengineering**, New York, v.30, n.5, p.638-649, 1987.

ATKINSON, B.; SAINTER, P. J. Development of downstream processing. **Journal of chemical technology and biotechnology**, Chichester, v.32, n.1, p.100-108, 1982.

BOSCHETTI, E.; COFFMAN, J. L. Enhanced diffusion chromatography and related sorbents for biopurifications. In: SUBRAMANIAN, G. **Bioseparation and bioprocessing**, Weinheim: WILEY-VCH, 1998. v.1, p.157-198.

CARRÈRE, H. **Extraction des protéines du lactosérum par chromatographie d'échange d'ions en lit fluifisé**. 1993. 210 f. Tese (Doutorado)- Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, França, 1993.

CAYOT, P.; LORIENT, D. Structure-function relationships of whey proteins. In: DAMADARAN, S.; PARAF, A. **Food proteins and their applications**. New York: Marcel Dekker, 1997. p.225-256.

DU, Q.Y. et al. One-Step purification of lactoferrin from crude sweet whey using cation-exchange expanded bed adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.52, n.7, p.2693-2699, 2013.

EL-SAYED, M.M.H.; CHASE, H.A. Single and two-component cation-exchange adsorption of the two pure major whey proteins. **Journal of Chromatography A**, New York, v.1216, n.50, p.8705-8711, 2009.

ERSSON, B.; JANSON, J.-C.; RYDÉN, L. Introduction to protein purification. In: JANSON, J.-C.; RYDÉN, L. **Protein purification: principles, high resolution methods, and applications**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. p.3-40.

FERREIRA, R. C. **Separação de α -lactoalbumina e β -lactoglobulina de proteínas do soro de queijo por adsorção em colunas de leito fixo**. 2001. 81f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

FONTAN, R. C. I. et al. Utilização de técnicas adsorptivas na purificação de proteínas do soro de queijo. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v.58, n.333, p.210-214, 2003.

GABARDO, S. **Otimização da bioconversão de lactose do soro de queijo em etanol em sistemas de biorreatores imobilizados**. 2011. 85p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GHOSE, S.; CRAMER, S. M. Characterization and modeling of monolithic stationary phases: application to preparative chromatography. **Journal of chromatography A**, Amsterdam, v.928, n.1, p.13-23, 2001.

GUIMARÃES, P.M.R.; TEIXEIRA, J.A.; DOMINGUES, L. Fermentation of lactose to by yeasts as part of integrated solutions for the valorization of cheese whey. **Biotechnology Advances**, New York, v.28, n.3, p.375-384, 2010.

GUIOCHON, G.; SHIRAZI, S. G.; KATTI, A. M. **Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography**. London: Academic Press, 1994. 697 p.

HAHN, R. et al. Bovine whey fractionation based on cation-exchange chromatography. **Journal of chromatography A**, Amsterdam, v.795, n.2, p.277-287, 1998.

HORSTMANN, B. J.; CHASE, H. A. Modelling the affinity adsorption of immunoglobulin G to protein A immobilized to agarose matrices. **Chemical engineering research and design**, Warwickshire, v.67, n.3, p.243-254, 1989.

KEMPE, H. et al. Simulation of chromatographic process applied to separation of proteins. **Journal of chromatography A**, Amsterdam, v.846, n.1-2, p.1-12, 1999.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v.38, n.11, p.2263-2295, 1916.

MCKENZIE, H. A. **Milk proteins, chemistry and molecular biology**. New York: Academic Press, 1970. 286p.

SHUEY, C. D. Ion-exchange process. In: ASENJO, J. A. **Separation processes in biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1990. p.263-286.

SILVA, K.; BOLINI, H.M.A.; ANTUNES, A.J. Soro de leite bovino em sorvete. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 15, n. 2, p. 187-196, 2004.

SIMPSON, J. M. Conventional chromatography. In: HARRISON, R. G. **Protein purification process engineering**. New York: Marcel Dekker, 1994. p.209-258.

SKUDDER, P. J. Evaluation of a porous silica-based ion-exchange medium for the production of protein fractions from rennet- and acid-whey. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, v.52, n.1, p.167-181, 1985.

SPIEKER, A.; KLOPPENBURG, E.; GILLES, E. Computer modeling of chromatographic bioseparation In: SUBRAMANIAN, G. **Bioseparation and bioprocessing**. Weinheim: WILEY-VCH, 1998. v.1, p.329-362.

TRUEI, Y-H.et al. Large-scale gradient elution chromatography.In: TSAO, G.T.**Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**. Berlin: Springer, 1992, v.47, p.1-44.

YE, X.; YOSHIDA, S.; NG, T. B. Isolation of lactoperoxidase, lactoferrin, α -lactalbumin, β -lactoglobulin B e β -lactoglobulin A from bovine rennet whey using ion exchange chromatography.**The International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, Oxford, v.32, n.11-12, p.1143-1150, 2000.

YOUNG, M. E.; CARROAD, P. A.; BELL, R. L. Estimation of diffusion coefficients of proteins. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v.22, n.5, p.947-955, 1980.