



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**CRISTALIZAÇÃO EM LEITO VIBRADO: USO DE SORO DE QUEIJO
PURIFICADO NA SEPARAÇÃO DE LACTOSE**

GUSTAVO ARAÚJO TEIXEIRA

Uberlândia – MG

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CRISTALIZAÇÃO EM LEITO VIBRADO: USO DE SORO DE QUEIJO
PURIFICADO NA SEPARAÇÃO DE LACTOSE**

Autor: Gustavo Araújo Teixeira

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências da Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

T266c Teixeira, Gustavo Araújo, 1986-
2015 Cristalização em leito vibrado : uso de soro de queijo purificado na
separação de lactose / Gustavo Araújo Teixeira. - 2015.
240 f. : il.

Orientador: José Roberto Delalibera Finzer.
Coorientador: Ricardo Amâncio Malagoni.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Cristalização - Teses. 3. Lactose -
Teses. 4. Soro do leite - Teses. I. Finzer, José Roberto Delalibera. II.
Malagoni, Ricardo Amâncio, 1980- III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III.
Título.

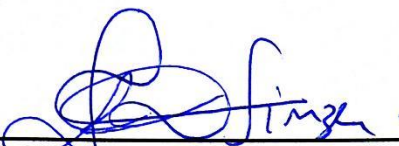
CDU: 66.0

CRISTALIZAÇÃO EM LEITO VIBRADO: USO DE SORO DE QUEIJO PURIFICADO NA SEPARAÇÃO DE LACTOSE

Gustavo Araújo Teixeira

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA QUÍMICA, EM 28 DE NOVEMBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



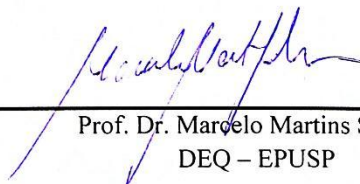
Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
PPGEQ – UFU (Orientador)



Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
PPGEQ – UFU (Coorientador)



Prof. Dr. Marcelo Bacci da Silva
DEQ – UFTM



Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler
DEQ – EPUSP



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
PPGEQ – UFU

Uberlândia – MG

2014

DEDICATÓRIA

Dedico a Tese de Doutorado, especialmente, ao meu filho Henrique, razão do meu viver. À minha esposa Cristina, pelo companheirismo diário e renovador. Aos meus pais Humberto e Mariza, pelo exemplo de dedicação e conduta. Aos meus irmãos Humberto Jr. e Daniel, pelo apoio incondicional. Aos meus avós - José Aires e Maria do Carmo; Almiro e Lizarda (in memoriam) - pelo exemplo de vida e união. A todos os amigos e familiares, que sempre torceram por mim.

Amo você, papai!

(Henrique Martins Teixeira)

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos, primeiramente, ao Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer pela orientação, pelas inúmeras contribuições durante o desenvolvimento do trabalho e por ter-me confiado a grande responsabilidade de desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni, pelas orientações e sugestões durante o desenvolvimento do trabalho e considerações realizadas na qualificação do trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Bacci da Silva, pelas contribuições apresentadas na qualificação do estudo.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho, pelas contribuições apresentadas na qualificação do estudo e sugestões propostas no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler, pelas contribuições dadas no momento da defesa.

Aos discentes da FEQ/UFU: Aline Miranda Brito, Amanda Vilaça Fontes, Lorena Ferreira Lopes, Marcos Roberto Alves, Maria Carolina Resende Falcomer e William Fernando Vieira, pela ajuda na realização da parte experimental deste estudo, como alunos de Programas de Iniciação Científica.

Aos discentes do PPGEQ/UFU Isabele Cristina Bicalho e Felipe Thalles Moreira Silva, pelas inúmeras quantificações realizadas para o nosso grupo, sempre com total disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde, por ter cedido o equipamento de fotometria e Mastersizer, que foram de extrema importância no desenvolvimento do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por ser o órgão de fomento dessa pesquisa.

À Cooperativa Agropecuária Ltda. de Uberlândia – CALU, que por meio de seu diretor Cenyldes Moura Vieira, disponibilizou o soro de queijo utilizado no estudo.

À Mettler-Toledo International Inc. pela disponibilização dos equipamentos para aquisição de informações *in situ*, agradecimento especial ao Químico Fábio Ferreira Batista.

À TANAC S.A., por ter disponibilizado o Tanfloc utilizado no estudo.

Aos técnicos da FEQ/UFU - Cleuzilene Vieira da Silva, Humberto Belo, José Maria Tiago, Maria Cecília Ribeiro, Roberta Alves de Freitas, Rodrigo César e Ulysses Guilherme Ferreira - pelos diversos serviços prestados.

Finalmente, agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste estudo.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	xii
Nomenclatura	xv
Resumo	xviii
Abstract	xix
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Lactose	4
2.1.1 – Introdução	4
2.1.2 – Mutarrotação	5
2.1.3 – Solubilidade	7
2.1.4 – Hábito Cristalino	9
2.1.5 – Utilização e Fatores Econômicos	11
2.1.6 – Processo Produtivo	15
2.1.7 – Futuro da Lactose	19
2.2 – Soro de Queijo	20
2.2.1 – Produção	20
2.2.2 – Composição e Caracterização	23
2.2.3 – Cenário Comercial	25
2.3 – Cristalização	26
2.3.1 – Introdução à Cristalização	26
2.3.2 – Cristalização da Lactose	28
2.3.3 – A Metaestabilidade no Processo de Cristalização de Lactose	31
2.3.4 – A Nucleação no Processo de Cristalização de Lactose	34
2.3.5 – A Semeadura no Processo de Cristalização de Lactose	36
2.4 – Tanato Quaternário de Amônio	39
2.5 – Vibração Aplicada à Cristalização	43

CAPÍTULO III – MATERIAL E MÉTODOS	51
3.1 – Testes Preliminares	51
3.2 – Unidade Experimental de Cristalização	51
3.3 – Amplitude e Frequência de Vibração	55
3.4 – Solubilidade da Alfalactose Monoidratada em Água	55
3.5 – Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Comercial	57
3.5.1 – Variáveis e Faixas de Operação	57
3.5.2 – Planejamento Composto Central	59
3.5.3 – Sementes	62
3.5.4 – Procedimento Experimental	63
3.6 – Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Específica	64
3.6.1 – Preparação das Sementes	65
3.6.2 – Utilização	66
3.7 – Avaliação do Fator de Forma da Alfalactose Monoidratada	66
3.8 – Purificação do Soro de Queijo	68
3.8.1 – Purificação com Tanfloc	68
3.8.2 – Análise da Concentração de Gorduras	70
3.8.3 – Análise da Concentração de Lactose	70
3.8.4 – Análise da Concentração de Proteínas	72
3.9 – Processo de Cristalização Utilizando Soro de Queijo Purificado	74
3.9.1 – Preparo das Soluções	74
3.9.2 – Preparação das Sementes	76
3.9.3 – Procedimento Experimental	76
3.9.4 – Quantificação dos Resultados	78
3.10 – Processo de Cristalização de Lactose Monitorado Pelas Tecnologias FBRM® e PVM®	81
3.10.1 – Tecnologias FBRM® e PVM®	81
3.10.2 – Testes de Cristalização	84
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	88

4.1 – Testes Preliminares	88
4.2 – Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Comercial	89
4.2.1– Análise Granulométrica das Sementes	89
4.2.2 – Planejamento Composto Central	90
4.2.3 – Otimização Operacional	101
4.3 – Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Específica	105
4.3.1 – Análise Granulométrica das Sementes	106
4.3.2 – Análise de Microscopia das Sementes	106
4.3.3 – Planejamento Composto Central	107
4.3.4 – Otimização Operacional	118
4.4 – Determinação do Fator de Forma para os Cristais de Alfalactose Monoidratada ..	120
4.5 – Processo de Purificação do Soro de Queijo <i>In Natura</i>	123
4.5.1 – Análise de pH do Soro de Queijo	124
4.5.2 – Análise de Gorduras	125
4.5.3 – Análise de Proteínas	125
4.5.4 – Análise de Lactose	128
4.5.5 – Tratamento com Tanfloc	129
4.6 – Cristalização Utilizando Soro de Queijo Purificado	130
4.6.1 – Ponto de Amostragem Central	130
4.6.2 – Ponto de Amostragem na Base do Cristalizador	136
4.6.3 – Análise do Grau de Pureza dos Produtos da Cristalização	140
4.7 – Testes de Cristalização com Monitoramento <i>In Situ</i>	142
4.7.1 – Cristalização Convencional com Solução de Lactose Comercial em Fase Densa	142
4.7.2 – Cristalização em Sistema Vibrado com Solução de Lactose Comercial em Fase Densa	147
4.7.3 – Cristalização em Sistema Vibrado com Solução de Soro Concentrado em Fase Densa	149
4.7.4 – Cristalização em Sistema Vibrado com Solução de Soro Concentrado em Fase Diluída	154
 CAPÍTULO V – CONCLUSÃO E SUGESTÕES	 159
5.1 – Conclusão.....	159

5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros	165
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166
APÊNDICE A – DIMENSÕES DO CRISTALIZADOR	178
APÊNDICE B - RESULTADOS MASTERSIZER TESTES PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL SEMEADURA COMERCIAL	181
APÊNDICE C - RESULTADOS MASTERSIZER TESTES PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL SEMEADURA COMERCIAL	205
APÊNDICE D - TAXA DE REFRIAMENTO PARA PREPARO DA SEMEADURA ESPECÍFICA	229
APÊNDICE E – CALIBRAÇÃO DO TERMOPAR	230
APÊNDICE F - CAPTURAS DOS CRISTAIS PRODUZIDOS NA OPERAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DE LACTOSE EM LEITO VIBRADO EM SORO CONCENTRADO	234
APÊNDICE G – TESTES DE PUREZA UTILIZANDO HPLC.....	236

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura molecular da lactose nas formas α e β	5
Figura 2.2 – Ajuste dos dados de solubilidade da lactose em água para os dados experimentais dos aut Ajuste dos dados de solubilidade da lactose em água encontrados na literatura	8
Figura 2.3 – Hábitos cristalinos e morfologia dos cristais de alfa lactose produzidos sob diferentes condições operacionais (a) <i>Tomahawk</i> (b) cristais <i>Tomahawk</i> (c) Piramidal (d) Triangular (e) Trapezoidal (f) Acicular curto (g) Tipo diamante (h) Acicular alongado	10
Figura 2.4 – Utilização das 325.000 toneladas de lactose consumidas na Europa em 2005	12
Figura 2.5 – Utilização das 325.000 toneladas de lactose consumidas nos EUA em 2005	13
Figura 2.6 – Histórico comparativo entre a produção e preço da lactose nos EUA	13
Figura 2.7 – Histórico comparativo geral nos EUA da produção de soro em pó, proteínas e lactose	15
Figura 2.8 – Diagrama esquemático do processo de produção de α -lactose monoidratada grau comestível	16
Figura 2.9 – Imagem microscópica de cristais de α -lactose monoidratada grau USP	19
Figura 2.10 – Importações brasileiras de soro de leite nos anos de 2000 a 2012	26
Figura 2.11 – Presença de finos em produtos cristalinos de lactose produzidos em cristalizadores industriais	29
Figura 2.12 – Taxa de crescimento mássica dos cristais em função da concentração de lactose	30
Figura 2.13 – Taxa mássica de cristalização de lactose para diferentes graus de supersaturação e temperaturas	31
Figura 2.14 – Diagrama de “supersolubilidade” da lactose	33

Figura 2.15 – Diagrama de supersolubilidade da lactose (T_D – de detecção do primeiro núcleo; 0,5, 1% ΔTr – temperaturas de 0,5% e 1% de variação da transmitância em relação à solução de lactose com semeada)	34
Figura 2.16 – Taxa de nucleação para diferentes concentrações de lactose e temperatura a uma agitação de 500rpm/30s e condições para nucleação induzida semelhantes	35
Figura 2.17 – Taxa de crescimento mássica dos cristais em função da concentração de lactose	37
Figura 2.18 – Efeito da quantidade de sementes na distribuição de tamanho de cristais a 50,0°C, em solução 59% (em massa) e tempo de cristalização de 2h	38
Figura 2.19 – Estrutura química do tanino hidrolisável	41
Figura 2.20 – Variação da distribuição de tamanho de cristais com a intensidade de agitação (rpm) e com a amostragem fixa na porção central do equipamento ($L=0,5$)	42
Figura 2.21 – Diagrama esquemático da unidade de cristalização (A) e cristalizador com discos vibrados (B)	44
Figura 2.22 – Incremento de dimensão linear em função do tempo de cristalização para os dois cristalizadores	46
Figura 2.23 – Diagrama esquemático da unidade experimental MALAGONI (2010)	46
Figura 2.24 – Capturas dos cristais de ácido cítrico em processo de cristalização por vibração	48
Figura 2.25 – Capturas dos cristais de ácido cítrico em processo de cristalização por vibração	49
Figura 3.1 – Unidade experimental de cristalização	52
Figura 3.2 – Vistas esquemáticas do cristalizador leito vibrado: (A) tampa superior de acrílico com orifícios de inspeção para adição de sementes e retirada de amostras; (B) pontos de acesso laterais para inserção do termopar e controle da temperatura do cristalizador; (C) membrana polimérica de borracha sintética que mantém o material processado no interior do vaso e transmite quantidade	

de movimento para a suspensão em suas imediações	53
Figura 3.3 – Esquema de posicionamento do eixo de agitação no cristalizador de leite vibrado	53
Figura 3.4 – Sistema de agitação interno do cristalizador	54
Figura 3.5 – Excêntrico: (A) vista frontal; (B) vista lateral	54
Figura 3.6 – Curva de solubilidade da α -lactose monoidratada em água em função da temperatura de saturação	56
Figura 3.7 – Faixa de concentração utilizada nos experimentos do Planejamento Composto Central	58
Figura 3.8 – Técnica de quarteamento de amostras	62
Figura 3.9 – Forma dos cristais de α -lactose assumido como modelo	67
Figura 3.10 – Captura de cristais de α -lactose utilizadas no cálculo dos fatores de forma	68
Figura 3.11 – Processo de separação por decantação/flotação	69
Figura 3.12 – Material clarificado ao final da centrifugação	70
Figura 3.13 – Curva padrão absorvância em função da concentração de lactose	72
Figura 3.14 – Curva padrão da absorvância em função da concentração de proteínas ..	74
Figura 3.15 – Unidade de concentração de soro purificado	76
Figura 3.16 – Pontos de amostragem 1 e 2	78
Figura 3.17 – Diagrama esquemático da sonda da tecnologia FBRM®	82
Figura 3.18 – Geração da Distribuição de Tamanho de Corda a partir da tecnologia FBRM®	83
Figura 3.19 – Diagrama esquemático do cristalizador de leite vibrado com as sondas do FBRM® e PVM® acopladas	85
Figura 3.20 – Diagrama esquemático do cristalizador de leite vibrado com as sondas do FBRM® e PVM® acopladas	85
Figura 3.21 – Cristalizador Easymax com as sondas do FBRM® e PVM® acopladas	86
Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partículas de sementes de lactose comercial	89
Figura 4.2 – Respostas de rendimento e diâmetro médio final para os experimentos do PCC	91

Figura 4.3 – Análise de resíduos para os fatores de regressão da resposta rendimento	94
Figura 4.4 – Análise de resíduos para os fatores de regressão da resposta diâmetro médio final	94
Figura 4.5 – Valores preditos versus observados para os fatores de regressão da resposta rendimento	95
Figura 4.6 – Valores preditos versus observados para os fatores de regressão da resposta diâmetro médio final	95
Figura 4.7 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e adimensional de vibração	97
Figura 4.8 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo	98
Figura 4.9 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo	99
Figura 4.10 – Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas, grau de supersaturação e adimensional de vibração	99
Figura 4.11 – Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas, grau de supersaturação e tempo de cristalização	100
Figura 4.12 – Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis, adimensional de vibração e tempo de cristalização	100
Figura 4.13 – Esquema do processo de otimização para as respostas rendimento e diâmetro médio final	102
Figura 4.14 – Respostas para o rendimento e diâmetro médio para o PCC e condição otimizada (CO)	103
Figura 4.15 – Captura realizada dos cristais de sementeira utilizados nos testes de cristalização de lactose com sementeira comercial	104
Figura 4.16 – Captura ilustrativa dos cristais de Granulac 200	105
Figura 4.17 – Distribuição de tamanho de partículas da sementeira específica	106
Figura 4.18 – Capturas microscópicas dos cristais utilizados nos testes com sementeira específica	107
Figura 4.19 – Respostas de rendimento e diâmetro médio final para os experimentos	

do PCC com sementeira específica	109
Figura 4.20 – Análise de resíduos versus valores preditos para os modelos do PCC: (A) resposta rendimento; (B) resposta diâmetro médio	111
Figura 4.21 – Análise de valores preditos versus valores observados para os modelos do PCC: (A) resposta rendimento; (B) resposta diâmetro médio	111
Figura 4.22 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas, grau de supersaturação e adimensional de vibração	114
Figura 4.23 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas, grau de supersaturação e tempo de cristalização	114
Figura 4.24 – Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas, adimensional de vibração e tempo de cristalização	115
Figura 4.25 – Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas, grau de supersaturação e adimensional de vibração	116
Figura 4.26 – Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas, grau de supersaturação e tempo de cristalização	117
Figura 4.27 – Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas, adimensional de vibração e tempo de cristalização	118
Figura 4.28 – Otimização combinada realizada pelo programa Statistica 7 para o PCC com sementeira específica	119
Figura 4.29 – Respostas do planeamento (y e D) e condição otimizada (y_{CO} e D_{CO}).....	120
Figura 4.30 – Modelo simplificado do cristal de lactose assumido para o modelo de Hodges et al. (1993)	123
Figura 4.31 – Porcentagem de remoção de proteínas nas amostras de soro de queijo purificadas em função da concentração de Tanfloc	127
Figura 4.32 – Capturas das amostras de soro de queijo in natura tratadas com Tanfloc nas concentrações: (A) $2,0 \times 10^3$ L L de soro ⁻¹ (B) $3,0 \times 10^3$ L L de soro ⁻¹	127
Figura 4.33 – Concentração de lactose versus Concentração de Tanfloc	129
Figura 4.34 – Gráfico da concentração da solução durante o processo de cristalização de lactose em função do tempo e diâmetro médio dos cristais, para o ponto de amostragem central	133
Figura 4.35 – Ajuste polinomial dos dados dos ensaios de cristalização com amostragem no ponto central do leito	133

Figura 4.36 – Capturas dos cristais de lactose com amostragem na porção central do cristalizador	136
Figura 4.37 – Gráfico da concentração da solução em função do tempo de cristalização de lactose, para o ponto de amostragem inferior	138
Figura 4.38 - Capturas dos cristais de lactose com amostragem na porção central do cristalizador	139
Figura 4.39 – Contagens do número de partículas em função do tempo de cristalização para as faixas faixa $<5,0 \times 10^{-6}$ m, 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m e 30×10^{-6} m a 80×10^{-6} m	143
Figura 4.40 – Mediana do comprimento de corda em função do tempo de cristalização, para o experimento de cristalização com unidade convencional e fase densa	144
Figura 4.41 – Distribuição de comprimento de corda em função do número de contagens durante o tempo de processo	145
Figura 4.42 – Capturas dos cristais em suspensão no teste em fase densa com lactose comercial, na unidade convencional: (A) captura realizada após a semeadura; (B) captura realizada antes do aumento da rotação de 250 rpm	146
Figura 4.43 – Gráfico do número de contagens em função do tempo de cristalização para as faixas $<10,0 \times 10^{-6}$ m (finos), 10×10^{-6} m a 30×10^{-6} m (finos) e $>30 \times 10^{-6}$ m	148
Figura 4.44 – Distribuição de comprimento de corda para diferentes tempos de processo	148
Figura 4.45 – Capturas realizadas durante o resfriamento da solução à temperatura de operação. (A) 129 s; (B) 570 s; (C) 1140 s; (D) 1700 s	150
Figura 4.46 – Número de partículas em função do tempo de cristalização para as faixas $<5,0 \times 10^{-6}$ m (finos), 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m (finos) e 30×10^{-6} m a 800×10^{-6} m	151
Figura 4.47 – Distribuição de comprimento de corda em função do número de contagens para diferentes tempos do processo de cristalização de lactose por vibração a partir de soro concentrado em fase densa	152
Figura 4.48 – Capturas dos cristais na operação da cristalização de lactose por vibração: (A) Inserção da solução no cristalizador – solução saturada; (B) 120 s	

após inserção da solução, ainda na saturação; (C) Processo de resfriamento, $T=55,9^{\circ}\text{C}$; (D) 1200 s após carregamento, $T=50,0^{\circ}\text{C}$	153
Figura 4.49 – Capturas dos cristais na operação de cristalização de lactose por vibração: (A) Inserção das sementes no cristalizador – captura durante a semeadura; (B) 2760 s após a semeadura, rotação 400 rpm no excêntrico.....	154
Figura 4.50 – Número de partículas em função do tempo de cristalização para as faixas $<5,0\times 10^{-6}$ m (finos), 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m (finos) e 30×10^{-6} m a 80×10^{-6} m	155
Figura 4.51 – Distribuição de comprimento de corda para o teste de cristalização com soro concentrado em fase diluída	156
Figura 4.52 – Capturas dos cristais na operação de cristalização de lactose em fase diluída: (A) Inserção da solução no cristalizador; (B) Etapa de resfriamento, $T=60,0^{\circ}\text{C}$ (C) Etapa de resfriamento, $T=50,0^{\circ}\text{C}$	157
Figura 4.53 – Capturas dos cristais na operação de cristalização de lactose em unidade convencional e fase diluída: (A) Após semeadura – 300 s; (B) 1980 s após inserção das sementes e 1140 s após alteração da agitação a 400 rpm; (C) Após alteração da agitação a 500 rpm; (D) Após alteração da agitação a 800 rpm	158
Figura A.1 – Vista lateral superior do cristalizado troncocônico	178
Figura A.2 – Vista lateral do cristalizador troncocônico	179
Figura A.3 – Tampa do cristalizador	179
Figura A.4 – Eixo de vibração do cristalizador	180
Figura A.5 – Cotas do componente excêntrico: (A) Vista lateral; (B) Vista frontal	180
Figura B.1 – Análise dos cristais do experimento 1 do PCC com semeadura comercial.....	182
Figura B.2 – Análise dos cristais do experimento 2 do PCC com semeadura comercial.....	183
Figura B.3 – Análise dos cristais do experimento 3 do PCC com semeadura comercial.....	184
Figura B.4 – Análise dos cristais do experimento 4 do PCC com semeadura comercial.....	185

Figura B.5 – Análise dos cristais do experimento 5 do PCC com sementeira comercial.....	186
Figura B.6 – Análise dos cristais do experimento 6 do PCC com sementeira comercial.....	187
Figura B.7 – Análise dos cristais do experimento 7 do PCC com sementeira comercial.....	188
Figura B.8 – Análise dos cristais do experimento 8 do PCC com sementeira comercial.....	189
Figura B.9 – Análise dos cristais do experimento 9 do PCC com sementeira comercial.....	190
Figura B.10 – Análise dos cristais do experimento 10 do PCC com sementeira comercial	191
Figura B.11 – Análise dos cristais do experimento 11 do PCC com sementeira comercial	192
Figura B.12 – Análise dos cristais do experimento 12 do PCC com sementeira comercial	193
Figura B.13 – Análise dos cristais do experimento 13 do PCC com sementeira comercial	194
Figura B.14 – Análise dos cristais do experimento 14 do PCC com sementeira comercial	195
Figura B.15 – Análise dos cristais do experimento 15 do PCC com sementeira comercial	196
Figura B.16 – Análise dos cristais do experimento 16 do PCC com sementeira comercial	197
Figura B.17 – Análise dos cristais do experimento 17 do PCC com sementeira comercial	198
Figura B.18 – Análise dos cristais do experimento 18 do PCC com sementeira comercial	199
Figura B.19 – Análise dos cristais de sementeira utilizados no PCC com sementeira comercial: Tréplica1	200
Figura B.20 – Análise dos cristais de sementeira utilizados no PCC com sementeira comercial: Tréplica 2	201
Figura B.21 – Análise dos cristais de sementeira utilizados no PCC com sementeira	

comercial: Tréplica 3	202
Figura B.22 – Análise dos cristais produzidos no teste 1 da condição otimizada do PCC com semeadura comercial	203
Figura B.23 – Análise dos cristais produzidos no teste 2 da condição otimizada do PCC com semeadura comercial	204
Figura C.1 – Análise dos cristais do experimento 1 do PCC com semeadura comercial.....	205
Figura C.2 – Análise dos cristais do experimento 2 do PCC com semeadura comercial.....	206
Figura C.3 – Análise dos cristais do experimento 3 do PCC com semeadura comercial.....	207
Figura C.4 – Análise dos cristais do experimento 4 do PCC com semeadura comercial.....	208
Figura C.5 – Análise dos cristais do experimento 5 do PCC com semeadura comercial.....	209
Figura C.6 – Análise dos cristais do experimento 6 do PCC com semeadura comercial.....	210
Figura C.7 – Análise dos cristais do experimento 7 do PCC com semeadura comercial.....	211
Figura C.8 – Análise dos cristais do experimento 8 do PCC com semeadura comercial.....	212
Figura C.9 – Análise dos cristais do experimento 9 do PCC com semeadura comercial.....	213
Figura C.10 – Análise dos cristais do experimento 10 do PCC com semeadura comercial.....	214
Figura C.11 – Análise dos cristais do experimento 11 do PCC com semeadura comercial.....	215
Figura C.12 – Análise dos cristais do experimento 12 do PCC com semeadura comercial	216
Figura C.13 – Análise dos cristais do experimento 13 do PCC com semeadura comercial	217
Figura C.14 – Análise dos cristais do experimento 14 do PCC com semeadura comercial	218

Figura C.15 – Análise dos cristais do experimento 15 do PCC com semente comercial	219
Figura C.16 – Análise dos cristais do experimento 16 do PCC com semente comercial	220
Figura C.17 – Análise dos cristais do experimento 17 do PCC com semente comercial	221
Figura C.18 – Análise dos cristais de semente utilizados no PCC com semente específica: Amostra 1	222
Figura C.19 – Análise dos cristais de semente utilizados no PCC com semente específica: Amostra 2	223
Figura C.20 – Análise dos cristais de semente utilizados no PCC com semente específica: Amostra 3	224
Figura C.21 – Análise dos cristais de semente utilizados no PCC com semente específica: Amostra 4	225
Figura C.22 – Análise dos cristais de semente utilizados no PCC com semente específica: Amostra 5	226
Figura C.23 – Análise dos cristais produzidos no teste 1 da condição otimizada do PCC com semente específica	227
Figura C.24 – Análise dos cristais produzidos no teste 2 da condição otimizada do PCC com semente específica	228
Figura D.1 – Medições de temperatura obtidas durante o processo de resfriamento da solução para preparo da semente específica	229
Figura E.1 – Gráfico da temperatura do termopar em função da temperatura do termômetro	233
Figura F.1 – Capturas realizadas para os produtos cristalinos com amostragem no ponto central	234
Figura F.2 – Capturas realizadas para os produtos cristalinos com amostragem no ponto inferior	235
Figura G.1 – Cromatograma da injeção de soro in natura diluição 1:10	237
Figura G.2 – Cromatograma da injeção de soro in natura diluição 1:10.....	237
Figura G.3 – Cromatograma da injeção de soro purificado diluição 1:10.....	237
Figura G.4 – Cromatograma da injeção de soro purificado diluição 1:10.....	238
Figura G.5 – Cromatograma da injeção de soro em pó (amostra 0,5 g L teórica ⁻¹)	238

Figura G.6 – Cromatograma da injeção de lactose comercial (amostra 0,5 g L teórica ⁻¹)	238
Figura G.7 – Cromatograma da injeção de cristais das sementes produzidas a 7°C (amostra 0,5 g L teórica ⁻¹)	239
Figura G.8 – Cromatograma da injeção de cristais produtos da cristalização com soro e lavagem álcool etílico PA (amostra 0,5 g L teórica ⁻¹)	239
Figura G.9 – Cromatograma da injeção de cristais produtos da cristalização com soro e lavagem álcool etílico PA+75°GL (amostra 0,5 g L teórica ⁻¹)	239
Figura G.10 – Cromatograma da injeção de lactose PA (amostra 0,5 g L teórica ⁻¹)	240

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Dados de solubilidade para a lactose	8
Tabela 2.2 – Utilização do soro na CEE e UK	22
Tabela 2.3 – Utilização do soro de leite nos Estados Unidos	22
Tabela 2.4 – Caracterização físico-química de soro de queijo tipo mozzarella	23
Tabela 2.5 – Composição percentual dos lactossoros doces e ácidos	24
Tabela 2.6 – Composição média e características físico-químicas do soro em pó.....	24
Tabela 3.1 – Dados de solubilidade da alfalactose monoidratada em água	56
Tabela 3.2 – Matriz codificada do planejamento composto central	60
Tabela 3.3 – Níveis codificados do PCC	61
Tabela 3.4 – Supersaturação, concentração e temperaturas de saturação utilizadas no PCC	61
Tabela 3.5 – Adimensionais de vibração, frequências e rotações do excêntrico do PCC.....	62
Tabela 3.6 – Concentração de Tanfloc para cada amostra	69
Tabela 3.7 – Absorbância obtida por concentração de lactose	71
Tabela 3.8 – Absorbância em função da concentração de albumina bovina.....	73
Tabela 4.1 – Níveis do planejamento composto central com as respectivas respostas	90
Tabela 4.2 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta rendimento	92
Tabela 4.3 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta diâmetro médio.....	92
Tabela 4.4 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta rendimento.....	96
Tabela 4.5 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta diâmetro médio final	96
Tabela 4.6 – Níveis do planejamento composto central com semeadura específica com as respectivas respostas	108
Tabela 4.7 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta rendimento	110
Tabela 4.8 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta diâmetro médio.....	110

Tabela 4.9 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta rendimento.....	112
Tabela 4.10 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta diâmetro médio final	112
Tabela 4.11 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta rendimento	113
Tabela 4.12 – Dimensões características dos cristais de α -lactose em função da dimensão linear de referência L_2	122
Tabela 4.13 – Área superficial dos cristais de α -lactose em função da dimensão linear de referência	123
Tabela 4.14 – Dados de pH do soro de queijo acompanhado durante oito semanas	124
Tabela 4.15 – Concentração de gordura para cada amostra de soro purificado com Tanfloc	125
Tabela 4.16 – Absorbâncias médias para as amostras purificadas com diferentes concentrações de Tanfloc	126
Tabela 4.17 – Concentrações médias para as amostras purificadas com diferentes concentrações de Tanfloc	126
Tabela 4.18 – Absorbância das amostras tratadas e do soro <i>in natura</i>	128
Tabela 4.19 – Concentração e porcentagem de remoção de lactose nas amostras.....	128
Tabela 4.20 – Massa dos cristais das amostragens realizadas no ponto central	131
Tabela 4.21 – Dados de tamanho médio de cristais para os testes de cristalização com amostragem no ponto central	132
Tabela 4.22 – Taxa de crescimento dos cristais em soro purificado com amostragem no ponto central	134
Tabela 4.23 – Massa dos cristais das amostragens realizadas no ponto de amostragem na base do cristizador	137
Tabela 4.24 - Dados de tamanho médio de cristais para os testes de cristalização com amostragem no Ponto 2	137
Tabela 4.25 – Análise de pureza dos componentes utilizados e produzidos no processo de cristalização de lactose a partir de soro de queijo	141
Tabela 4.26 – Mediana e contagens para tempos de processo distintos	149
Tabela 4.27 – Mediana e contagens para tempos de processo distintos	152

Tabela 4.28 – Contagens para diferentes faixas de tamanho e mediana monitoradas ao longo do processo	156
Tabela E.1 – Dados para a temperatura de 10,0°C	230
Tabela E.2 – Dados para a temperatura de 20,0°C	231
Tabela E.3 – Dados para a temperatura de 30,0°C	231
Tabela E.4 – Dados para a temperatura de 40,0°C	231
Tabela E.5 – Dados para a temperatura de 50,0°C	231
Tabela E.6 – Dados para a temperatura de 60,0°C	231
Tabela E.7 – Dados para a temperatura de 70,0°C	231
Tabela E.8 – Dados para a temperatura de 80,0°C	232
Tabela E.9 – Dados para a temperatura de 90,0°C	232
Tabela E.10 – Médias dos dados para a equação de calibração	232
Tabela G.1 – Dados das injeções das amostras padrão de lactose	236

NOMENCLATURA

A_{ex} : Amplitude angular do agente excitador (m)

A_i : Absorbância da amostra (-)

A_{lac} : Absorbância média (-)

A_{prot} : Absorbância média (-)

A_s : Área da partícula (m^2)

A_s : Área da partícula (m^2)

C^* : Concentração de saturação na temperatura do sistema ($kg\ kg\ de\ água^{-1}$)

C : Concentração de proteínas ($mg\ L^{-1}$)

C : Concentração de Tanfloc ($m^3\ m^3\ de\ soro^{-1}$)

C : Concentração do sistema ($kg\ kg\ de\ água^{-1}$)

C_{lbm} : Concentração de lactose, ao final do processo de cristalização ($kg\ de\ lactose\ kg\ de\ solução^{-1}$)

C_m : Concentração média ($g\ L^{-1}$; %)

CO: Condição Otimizada

D : Diâmetro médio de Sauter (m)

D_{CO} : Diâmetro médio da Condição Otimizada (m)

D_i : Diâmetro médio da massa retida (m)

d_i : Diâmetro médio de retenção (m)

D_p : Diâmetro da partícula (m)

D_{PCC} : Diâmetro médio do Planejamento Composto Central (m)

$D_{predito}$: Diâmetro médio predito pela otimização (m)

g : Aceleração da gravidade ($9,807\ m\ s^{-2}$)

G : Taxa de crescimento ($m\ s^{-1}$)

L : Dimensão média dos cristais (m)

L : Efeito linear

- L_c : Dimensão característica média (m)
- L_i : Dimensão característica linear do cristal (m)
- m : Massa de cristais amostrados (g/mL amostrado)
- m_a : Massa de água em solução (kg)
- m_c : Massa unitária do cristal produto (kg)
- m_f : Massa final de cristais (kg)
- m_{lf} : Massa de lactose em solução ao final do processo (kg)
- m_{li} : Massa de lactose em solução ao final do processo (kg)
- m_{li} : Massa de lactose inicialmente no soro de queijo (kg)
- m_{ls} : Massa de lactose agregada às sementes (kg)
- m_s : Massa de sementes (kg)
- m_s : Massa de sementes utilizada no processo de cristalização (kg)
- N_p : Número de partículas por unidade de massa (#/kg)
- N_s : Número de partículas inseridas na semeadura (#)
- PA: Pureza absoluta
- p : Nível de significância (%)
- PCC: Planejamento Composto Central
- Q: Efeito quadrático
- r : Velocidade do excêntrico (rpm)
- S: Grau de supersaturação (-)
- T^* : Temperatura de saturação (°C)
- T : Temperatura (°C)
- t : Tempo de cristalização (h)
- V: Volume (m³)
- V_c : Volume da partícula (m³)
- V_c : Volume da partícula (m³)
- V_c : Volume da partícula (m³)

x^* : Concentração de equilíbrio do soluto (fração molar)
 x : Concentração de soluto (fração molar)
 x_1 : Variável codificada do grau de supersaturação
 x_2 : Variável codificada do adimensional de vibração
 x_3 : Variável codificada do tempo de cristalização
 x_i : Fração mássica retida em determinada faixa de diâmetro (-)
 y : Rendimento (%)
 $\hat{y}_y$: Modelo do PCC para a produtividade (%)
 $\hat{y}_D$: Modelo do PCC para o diâmetro médio (%)
 y_{CO} : Rendimento médio da Condição Otimizada (%)
 y_{PCC} : Rendimento médio do Planejamento Composto Central (%)
 $y_{predito}$: Rendimento médio predito pela otimização (%)
 ΔC : Diferença de concentração (kg kg de água⁻¹)
 ΔTr : Variação de transmitância
 Δx_i : Fração mássica retida (-)

Letras Gregas

α : Coeficiente de ortogonalidade (-)
 α : Fator de forma volumétrico (-)
 β : Fator de forma superficial (-)
 ρ_P : Massa específica da lactose (kg m⁻³)
 σ : Supersaturação relativa (-)
 ω_{ex} : Frequência angular do agente agitador (1 s⁻¹)
 Γ : Adimensional de vibração (-)

RESUMO

A cristalização é uma operação unitária muito utilizada nas indústrias química e alimentícia para produção de componentes com elevada pureza, mesmo na presença de outras substâncias em solução. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a operação de cristalização isotérmica, em fase densa, de alfalactose monoidratada em soro de queijo, subproduto da indústria de laticínios. Inicialmente, para obtenção de parâmetros direcionadores iniciais foi realizado um planejamento composto central, utilizando lactose monoidratada comercial para preparo das soluções e sementes, operando com cristalizador em leito troncocônico vibrado e temperatura de operação de 50,0°C. Isto possibilitou um estudo das variáveis significativas na operação, construção de um modelo de previsão de respostas, análise de superfícies de resposta e seleção de um ponto de operação ótimo dentro da faixa experimental adotada e respostas associadas, que foram: aumento de massa percentual e diâmetro de Sauter. Visando avaliar a diminuição do diâmetro médio nos produtos da cristalização em relação às sementes, obtido no primeiro planejamento, foi proposto um segundo, com condições de processo similares, porém com sementes produzidas por resfriamento a 7°C, durante 24 h, para eliminar o efeito de micropartículas aderidas na superfície dos cristais da lactose comercial, que possivelmente influenciavam na cristalização. O tamanho médio dos cristais no processo aumentou de $5,61 \pm 0,050 \times 10^{-6}$ m (sementes), para $8,06 \pm 0,22 \times 10^{-6}$ m, com aumento mássico de 119%. Para operação com soro de queijo foi realizado um estudo inicial para reduzir a quantidade de gorduras e proteínas presentes. O coagulante utilizado foi de origem orgânica, à base de tanino. Utilizado em concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ L Tanfloc.L de soro⁻¹ promoveu uma remoção de 40,3% de proteínas e 90% de gorduras. A cristalização de lactose utilizando soro de leite concentrado e purificado foi realizada em condições similares à otimização realizada no planejamento composto central com sementes obtidas por resfriamento. As repostas indicaram crescimento cristalino das sementes adicionadas, mesmo na presença de interferentes residuais e possíveis inibidores da cristalização. A taxa de crescimento também foi avaliada para a etapa. Utilizando também soro de queijo concentrado e purificado, foi realizada a análise *in situ* da operação de cristalização com avaliação da população e hábito cristalino no decorrer do procedimento, em unidade com agitação convencional e por vibração, na qual foi constatada a ação de interferentes desde o início da etapa de cristalização e intenso efeito da nucleação secundária em altos graus de agitação, principalmente na unidade convencional.

PALAVRAS-CHAVE: Cristalização; Lactose; Leito vibrado; Soro de queijo.

ABSTRACT

Crystallization is a unit operation widely used in the chemical and food industries for production of high purity compounds, even in presence of other substances in solution. The aim of this work was to study the operation of isothermal crystallization in dense phase, of alpha-lactose monohydrate in whey, a byproduct of the dairy industry. Initially, to obtain drivers initial parameters were performed a central composite design, using commercial lactose monohydrate for prepare the solutions and seeds, cylindrical-conical vibrated bed crystallizer and operating temperature of 50.0°C. This has enabled a study of significant variables in the operation, construction of prediction models, analysis of response surfaces and selection of an optimal operation point within the experimental range adopted and associated responses, which were the mass percentage increase and Sauter mean diameter. To evaluate the reduction in the average diameter of the crystallization products against seeds, obtained in the first planning, we propose a second, with similar process conditions, but with seeds produced by cooling to 7°C for 24 h, to remove the effect of microparticles adhered on the surface of commercial lactose crystals, which probably influencing the crystallization. The average size of the crystals in the process increased from $5.61 \pm 0.050 \times 10^{-6}$ m (seeds) to $8.06 \pm 0.22 \times 10^{-6}$ m, with average mass percentage increase of 119%. For operation with whey, an initial study was conducted to reduce the amount of fats and proteins. The coagulant used was of organic origin, based on tannin. Using a concentration of 2.0×10^{-3} L Tanfloc.L⁻¹ of whey, was obtained a removal of 40.3% of protein and 90% fat. The crystallization of lactose using cheese whey concentrated and purified was performed under similar conditions to the optimization performed in the central composite design with seeds obtained by cooling. The responses indicated growth of seeds added, even in the presence of interferents and possible crystallization inhibitors. The growth rate was also evaluated for the step. Using concentrated and purified whey cheese too, was performed a analysis *in situ* of crystallization operation, with evaluation of population and crystal habit during the procedure, in conventional agitation and vibration units, where it was found interfering action from the beginning of the crystallization step and intense effect of secondary nucleation in high degrees of agitation, especially in a conventional unit.

KEYWORDS: Crystallization; Lactose; Vibrated bed; Cheese whey.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Neste capítulo são abordados os conceitos introdutórios relacionados ao tema e objetivos propostos para o estudo.

Soro de queijo é a mistura líquida obtida por separação do produto coagulado do leite ou creme de leite durante os processos de fabricação do queijo. Processando soro líquido, por osmose reversa e evaporação, produz concentrado de soro. O concentrado final contém aproximadamente 60% de sólidos, sendo a maioria deste a lactose. Para produzir-se soro comercial em pó, o soro concentrado é cristalizado para favorecer a formação da lactose monoidratada com pureza elevada e, em seguida, seca por pulverização. O produto final seco é composto de 0,2-2,0% de gordura, 10-15% de proteínas, e 61-75% de lactose (NONNEMACHER, 2004).

Em solução aquosa, a lactose apresenta duas formas isoméricas, α -lactose e β -lactose. Mutarrotação ocorre até as formas chegarem ao equilíbrio, que é dependente da temperatura (WALSTRA et al., 1999).

No estado sólido, a lactose pode ser amorfa ou cristalina. Lactose amorfa está no estado vítreo com moléculas dispostas de modo aleatório. Lactose cristalina contém moléculas ordenadas e pode estar presente em soro de leite em pó como quatro formas diferentes: β -lactose anidra, α -lactose anidra instável, α -lactose anidra estável, e como α -lactose monoidratada. Formas cristalinas mistas podem também ocorrer (DRAPIER-BECHE et al., 1997).

As condições operacionais (temperatura, pré-cristalização, etc) utilizados para produzir soro de leite em pó irão definir as formas de lactose que estarão presentes no produto final seco por pulverização. O controle das condições de cristalização antes da secagem por pulverização pode ajudar a promover a formação dos cristais de α -lactose monoidratada.

A taxa em que a cristalização ocorre depende do número de variáveis, incluindo a superfície total cristalina disponível (que depende da sementeira), grau de supersaturação, temperatura, presença de sais de interferência e da viscosidade da solução (CARIC, 1994).

O soro, no entanto, não é um produto fácil de ser processado. Na verdade, ele contém uma grande quantidade de água livre, proteínas solúveis, lactose e quantidades variáveis de

minerais, especialmente, o cálcio, fosfato e vários íons monovalentes. Se a lactose não é adequadamente cristalizada, o soro de leite não pode ser seco por pulverização corretamente, podendo ocorrer redução da quantidade processada e das propriedades funcionais. A composição de soro de leite é altamente variável (DE WIT, 2001; GERNIGON et al., 2009), o que torna difícil a previsão de todos os fatores interferentes a serem inseridos na otimização de processos para posterior processamento.

A eficiência dos processos de cristalização e a quantidade de impurezas influenciam a taxa de formação de cristais, e, conseqüentemente, a taxa global de crescimento, afetando o tamanho e formato dos cristais. O crescimento cristalino pode ser interrompido por impurezas incorporadas na estrutura cristalina ou pela sua adsorção na superfície cristalina. Impurezas podem também modificar a estrutura, tamanho e morfologia dos produtos cristalinos. É bem conhecido que pequenas concentrações de impurezas específicas em soluções supersaturadas podem alterar significativamente a nucleação, o crescimento e agregação nos núcleos, a morfologia dos cristais em crescimento e a fase cristalina (MARKANDE et al., 2012).

A agitação do concentrado de soro durante a cristalização também favorece o desenvolvimento de cristais quando pequenos núcleos de lactose são postos em contato com a solução supersaturada (EARLY, 1998). Além disso, a agitação constante quebra cristais maiores, evita a deposição de cristais no fundo do tanque e ajuda a manter a viscosidade (WALSTRA, 2003). Sem agitação, o concentrado de soro torna-se muito viscoso, o que diminui a taxa de cristalização da lactose (MODLER et al., 1986; JAYAPRAKASHA et al., 1995). O aumento da viscosidade também faz com que o concentrado de soro de leite se torne difícil de bombear e pulverizar, o que pode resultar em um pó com um teor de umidade elevado e diminuição na qualidade do produto.

Em um estudo realizado anteriormente na Universidade Federal de Uberlândia, Bessa (2001) avaliou a influência do tipo de agitação na cristalização de ácido cítrico em batelada, em que foram utilizados dois cristalizadores, sendo o primeiro com agitação por paleta rotativa e o segundo por discos vibrados. O cristalizador de leite vibrado apresentou desempenho comparativamente superior em relação ao aumento da dimensão característica dos cristais, aproximadamente 20%, em condições similares de operação. Ao utilizar a vibração, existia ainda a vantagem de menor dano à superfície dos cristais, mesmo em altas frequências de excitação. Para maior população de sementes, o cristalizador com discos vibrados apresentou taxa de crescimento com maior uniformidade durante a etapa de cristalização.

Morais et al. (2008) iniciou o estudo do processo de obtenção de ácido cítrico via cristalização a partir limão Tahiti (*Citrus latifolia*). Em estudo realizado por Malagoni (2010) foi desenvolvido o processo de obtenção de ácido cítrico através da purificação, concentração e cristalização do extrato de limão Tahiti. Teixeira (2012) estudou a operação de cristalização de ácido cítrico, em leite vibrado, utilizando, porém, grande quantidade inicial de sementes, o que caracteriza a operação em fase densa, desenvolvendo também a otimização processual.

Estudos da operação de cristalização com a sacarose também foram realizados por Pereira (1997) e Quintino (2014), utilizando unidade similar com agitação por vibração.

Este estudo tem como objetivo geral estudar o processo de cristalização de α -lactose monoidratada utilizando um cristalizador com agitação por vibração operando em fase densa, ou seja, com elevado teor de sólidos.

Os objetivos específicos do estudo foram:

- Estudar a etapa de cristalização de lactose, em leite vibrado e fase densa, utilizando solução produzida com lactose comercial e sementes também de lactose comercial (lactose moída), através de um planejamento composto central;
- Estudar a etapa de cristalização de lactose, em leite vibrado e fase densa, utilizando solução produzida com lactose comercial e sementes produzidas por resfriamento de solução, através de um planejamento composto central;
- Avaliar as variáveis significativas na cristalização com lactose comercial;
- Realizar a otimização operacional do processo com lactose comercial, com relação às respostas acompanhadas;
- Avaliar a técnica de purificação do soro de queijo utilizando o coagulante orgânico Tanfloc;
- Estudar a etapa de cristalização de lactose a partir do soro de queijo purificado e concentrado, em leite vibrado e fase densa;
- Avaliar a operação de cristalização de lactose em leite vibrado e convencional, utilizando o monitoramento *in situ* de partículas em tempo real.

Nos capítulos que seguem são apresentadas a revisão bibliográfica relacionada ao tema de estudo, os materiais e métodos utilizados no trabalho, resultados e discussão obtidos e a conclusão inerente aos resultados apresentados.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordada a fundamentação teórica aplicada ao processo de cristalização de lactose, dentre elas: conceituação da lactose e suas aplicações, processo de cristalização, operação em leito vibrado, soro de leite e suas aplicações, processos de purificação do soro, planejamento estatístico e otimização processual. Serão descritos conceitos teóricos do processo de cristalização e de purificação e das matérias-primas utilizadas no estudo.

2.1 – Lactose

2.1.1 – Introdução

A lactose está presente no leite de todos os mamíferos, com apenas algumas raras exceções. A concentração aproximada no leite dos mamíferos está entre 2 e 10%, sendo nos bovinos esta concentração entre 4,4 e 5,2%, com média de 4,8% de lactose anidra, valor inferior porém ao do leite humano, que é em média de 7% (HOLSINGER, 1988).

A lactose foi descoberta no leite no ano de 1633 por BARTOLETUS (MULLIN, 1993), mas passaram-se cerca de 300 anos antes que a lactose fosse sintetizada em laboratório por KRETCHMER em 1971, e assim sua estrutura química precisa foi determinada. O fato de que a lactose podia induzir a diarreia foi relatado há 100 anos por JACOBI em 1901, o que mostrou que o intestino animal e humano continha uma enzima, a lactase, que poderia desdobrar a lactose em seus dois açúcares constituintes. Consistente com o fato de que o leite do leão marinho não contém lactose, o intestino desses animais pareceu destituído de lactase (KRETCHMER, 1971). Algumas pessoas apresentam intolerância à lactose devido à deficiência dessa enzima (BRITO, 2007).

Lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), de nome IUPAC 4-0- β -galactopiranosil-D-glucose ou também Galactose β -1,4 glucose, é um dissacarídeo (glicídio) composto da ligação entre uma molécula de glicose e uma de galactose. A lactose é também conhecida, popularmente, como açúcar do leite. Uma característica da lactose consiste em se apresentar em diferentes estados moleculares e suas inter-relações físico-químicas que são dependentes da temperatura. A

lactose em soluções aquosas está sempre presente nas formas α e β , como apresentadas na Figura 2.1 (DRAPIER-BECHE et al., 1999).

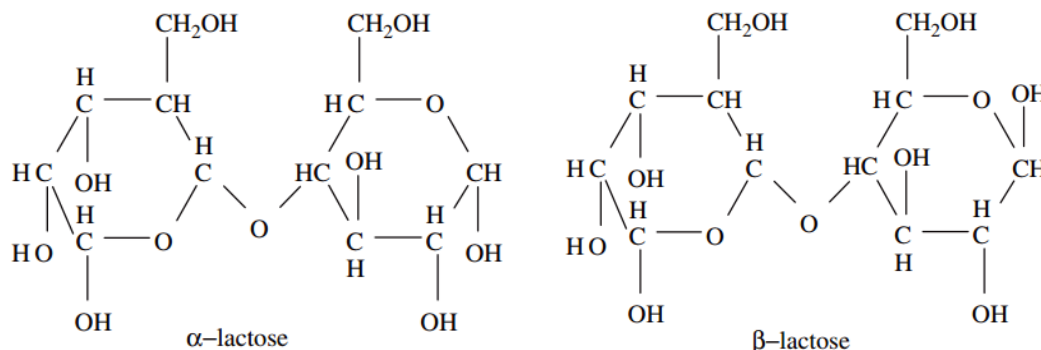


Figura 2.1 – Estrutura molecular da lactose nas formas α e β (GÄNZLE et al., 2008).

Cristais de α -lactose podem ser obtidos na forma monohidratada pela concentração de uma solução aquosa até a supersaturação, e operando a etapa de cristalização a taxas moderadas e em temperaturas abaixo de 93,5°C. Nesta forma, a rotação específica em água é $[\alpha]_D^{20} = +89,4^\circ$. O ponto de fusão é 201,6°C. O hábito cristalino predominante é em forma de prismas ou pirâmides, dependendo das condições de cristalização. Os cristais são duros e pouco solúveis em água (GÄNZLE et al., 2008).

O isômero da α -lactose é a β -lactose. Uma vez que a água não está associada com a molécula neste caso, sua designação é β -anidra. Se cristaliza em temperaturas acima de 93,5°C. Sua rotação específica em água é $[\alpha]_D^{20} = +35,0^\circ$ e seu ponto de fusão é 252,2°C. Os cristais de β -anidra são mais doces e solúveis em água em relação ao seu isômero, sendo seu hábito cristalino mais comum similar ao do diamante com lados desiguais (GÄNZLE et al., 2008).

2.1.2 – Mutarrotação

As formas α e β -lactose em soluções aquosas estão sempre presentes em equilíbrio, independentemente da composição de preparo da solução, a rotação óptica irá alterar a forma α em β e vice-versa, pelo processo de mutarrotação, até $[\alpha]_D^{20} = +55,3^\circ$ quando o equilíbrio é atingido. O equilíbrio equivale a uma concentração de 37,3% de α -lactose e 62,7% de β -lactose. Esta razão de equilíbrio é afetada fracamente por alterações na temperatura, mas não é sensível, porém, a variações no pH (NICKERSON, 1962).

A taxa de mutarrotação é fortemente influenciada pela temperatura e pH, bem como por outros açúcares e sais. A taxa é menor em baixas temperaturas, mas aumenta 2,8 vezes com cada aumento de 10°C na temperatura, tornando-se quase instantânea em temperaturas próximas a 75°C. A taxa de mutarrotação é mínima em torno do pH=5,0, sofrendo acréscimos como o distanciamento bilateral a este valor, ou seja, com aumento da acidez ou basicidade (HAASE; NICKERSON, 1966a; PATEL; NICKERSON, 1970).

Durante um processo batelada, em que a forma α cristaliza a partir de uma solução aquosa, a concentração de α -lactose presente em solução diminui, o que causa um aumento na razão entre as duas formas. As moléculas da forma β irão sofrer mutarrotação para a forma alfa, para restabelecer o equilíbrio. A etapa limitante neste mecanismo de duas etapas foi estudada por vários autores e mostrou-se dependente de várias condições experimentais tal como pH, nível de sementeira ou área superficial de cristais. Em condições de grande área superficial cristalina, é claramente estabelecido que a mutarrotação exerça papel crucial na inferência da taxa de cristalização de lactose (TWIEG; NICKERSON, 1968).

Em contraste, a mutarrotação é considerada como não limitante da taxa durante o processo de cristalização sem sementeira, ou quando pequenas quantidades de sementes são utilizadas. Contudo, uma mudança na razão beta:alfalactose com baixíssima concentração de sementeira é descrita, o que indica que a etapa de mutarrotação influencia a cinética de cristalização (HARTEL; SHASTRY, 1991).

Portanto, as condições experimentais nas quais a mutarrotação influencia na cinética de cristalização da lactose ainda não estão claras e parece evidente que esta etapa tem de ser contabilizada e integrada em um modelo cinético global para melhor descrever o processo de cristalização de lactose.

Mimouni et al. (2009) enunciaram que, sob condições de alta concentração de lactose em solução (0,8 – 0,6 g lactose g⁻¹ H₂O), o processo de cristalização é governado pela nucleação e crescimento cristalino, enquanto que, em concentrações menores (menor que 0,6 g lactose g⁻¹ H₂O), o processo é dominado pela mutarrotação. Sugere-se que, em condições de maior concentração, o crescimento dos cristais consome rapidamente a fase alfa presente inicialmente, até que a solubilidade da mesma seja atingida. Depois deste rápido processo, a subsequente cinética do processo de cristalização é governada pela taxa na qual a alfalactose é formada pelo processo de mutarrotação a partir de sua forma beta e, portanto, torna-se disponível para a deposição de cristais. Como resultado, a conversão máxima da forma beta para a forma alfa deve aumentar com o acréscimo da concentração inicial de lactose e da sementeira.

2.1.3 – Solubilidade

A solubilidade da lactose em água é baixa comparativamente com outros dissacarídeos, mas o efeito da temperatura em sua solubilidade é mais pronunciado. A solubilidade da lactose é em torno de 10% da solubilidade da sacarose, na temperatura ambiente. As formas α - e β -lactose têm solubilidades muito diferentes. A forma β -lactose é muito mais solúvel em água em temperatura próxima da ambiente, e a forma α - quando em temperaturas superiores a 93,5°C. O equilíbrio mutarotatório que favorece a formação da variante α - à temperatura ambiente, resulta em uma baixa solubilidade global da lactose, nestas condições e solubilidades muito maiores em temperaturas próximas a 93°C. O poder edulcorante de soluções de lactose a temperatura ambiente é cerca de 20% da sacarose. Contudo, o poder edulcorante da lactose no leite é facilmente notado sensorialmente (GÄNZLE et al., 2008).

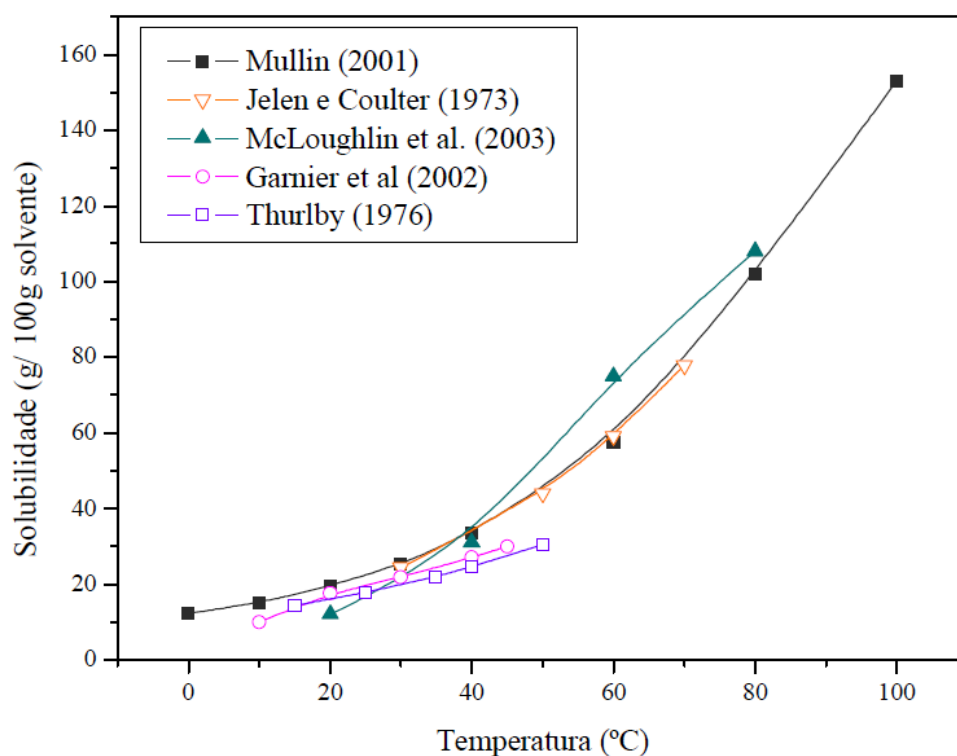
A solubilidade da lactose foi estudada por diversos autores, os quais podem ser citados Jelen; Coulter (1973), que efetuaram o ajuste médio dos dados de trabalhos anteriores: (Whittier, 1944, Rozanov, 1952 e Foremost foods, 1970) com faixa de temperatura de 30 a 70°C; Thurlby (1976), que utilizou dados de Hudson (1908) com faixa de temperatura de 15 a 50,0°C; Mullin (2001) que utilizou dados experimentais de Nývlt (1971); Garnier et al. (2002), que utilizou o método gravimétrico de determinação da solubilidade com faixa experimental de 10 a 45°C; Mcloughlin et al. (2003), que realizou os experimentos pela adição de alíquotas $0,50 \pm 0,01 \times 10^{-3}$ kg do material seco a $100 \pm 1 \times 10^{-3}$ L de água até que a solução saturada fosse obtida em temperaturas de 20 a 80°C. A Tabela 2.1 apresenta os dados apresentados pelos autores citados.

O ajuste dos dados descritos na Tabela 2.1 é apresentado na Figura 2.2.

Nota-se uma alta dispersão dos dados de diferentes autores, principalmente devido ao método utilizado. Dados de Mullin (2001) foram utilizados devido à confiabilidade e à faixa de temperaturas utilizada, que é mais extensa.

Tabela 2.1– Dados de solubilidade para a lactose.

Jelen; Coulter (1973)		Thurlby (1976)		Mullin (2001)		Garnier et al. (2002)		McLoughlin et al. (2003)	
$T^*(^{\circ}\text{C})$	C^*	$T^*(^{\circ}\text{C})$	C^*	$T^*(^{\circ}\text{C})$	C^*	$T^*(^{\circ}\text{C})$	C^*	$T^*(^{\circ}\text{C})$	C^*
	(g/100g água)		(g/100g água)		(g/100g água)		(g/100g água)		(g/100g água)
30,0	24,40	15,0	14,42	0,0	12,2	10,0	9,90	20,0	12,0
50,0	44,00	25,0	17,78	10,0	15,0	20,0	17,60	40,0	31,0
60,0	59,20	35,0	22,02	20,0	19,5	30,0	21,80	60,0	75,0
70,0	77,80	40,0	24,53	30,0	25,2	40,0	27,00	80,0	108,0
		50,0	30,47	40,0	33,3	45,0	30,00		
				60,0	57,5				
				80,0	102,0				
				100,0	153,0				

**Figura 2.2** – Ajuste dos dados de solubilidade da lactose em água encontrados na literatura (adaptado de BRITO, 2007).

2.1.4 – Hábito Cristalino

Cristalização em seu mais básico conceito é um processo de duas etapas envolvendo nucleação e crescimento do núcleo. Em geral, a taxa de crescimento do cristal aumenta rapidamente com o acréscimo da supersaturação (expressa como a razão entre a concentração atual e a saturação). A taxa é diferente para as diferentes faces do cristal, um efeito que determina o formato dos cristais. A integração na superfície cristalina é um fator crítico na formação dos cristais, enquanto a taxa de difusão da alfalactose para a superfície não é limitante da taxa. A taxa de crescimento de cristais de lactose não é muito diferente, comparativamente, a dos cristais de sacarose, quando consideramos que o crescimento dos cristais de lactose ocorre predominantemente, ou somente, em apenas uma face – a base – do cristal piramidal (BHARGAVA; JELEN, 1996; JELEN; COULTER, 1973).

As formas piramidal, *tomahawk* e prismática são as formas mais comuns, mas os cristais de lactose podem ser observados em uma variedade de outras formas, dependendo das condições de cristalização. O principal fator dominante da forma dos cristais de lactose é a supersaturação da solução. Altas supersaturações resultam em uma cristalização rápida e apenas prismas são formados. Com o decréscimo da supersaturação, a forma dominante cristalina muda para a configuração de diamante, então para pirâmides e *tomahawks* e, finalmente, para cristal totalmente desenvolvido, apresentando uma multiplicidade de faces (HOLSINGER, 1988; NICKERSON, 1979; JELEN; COULTER, 1973).

Estudos de Zeng et al. (2000) demonstraram inter-relações físico-químicas de soluções aquosas de lactose em diferentes níveis de supersaturação, temperaturas, diferentes estágios de cristalização e na presença ou ausência de diferentes solventes orgânicos miscíveis em água. Embora a maioria dos cristais de lactose sejam piramidais ou *tomahawks*, em concentrações iniciais de lactose elevadas, há tendência à obtenção de partículas mais alongadas como cristais cuboides alongados.

Parimaladevi; Srinivasan (2014) estudaram os efeitos de diferentes parâmetros operacionais na cinética de cristalização, nos quais a morfologia dos cristais foi analisada por microscopia ótica. A Figura 2.3 apresenta cristais de alfalactose que descrevem os possíveis hábitos e morfologias esquemáticas que podem surgir nos produtos cristalinos.

Um processo lento de cristalização (~ 100 h), na maioria das vezes, resulta em uma morfologia cristalina *tomahawk*, a qual é possivelmente formada pela inibição no crescimento causada pela betalactose, em faces selecionadas dos cristais de alfalactose. Já no método cristalização rápida (~ 1 h) os cristais apresentam morfologia *tomahawk*, triangular e acicular em diferentes faixas de supersaturação, sendo os cristais aciculares significantes industrialmente e obtidos em altas supersaturações. Por isso, é revelado que o processo de cristalização rápido é considerado o mais promissor em controlar a mutarrotação e também mais eficiente em suprimir significativamente a influência da betalactose no processo de crescimento dos cristais de alfalactose (PARIMALADEVI; SRINIVASAN, 2014).

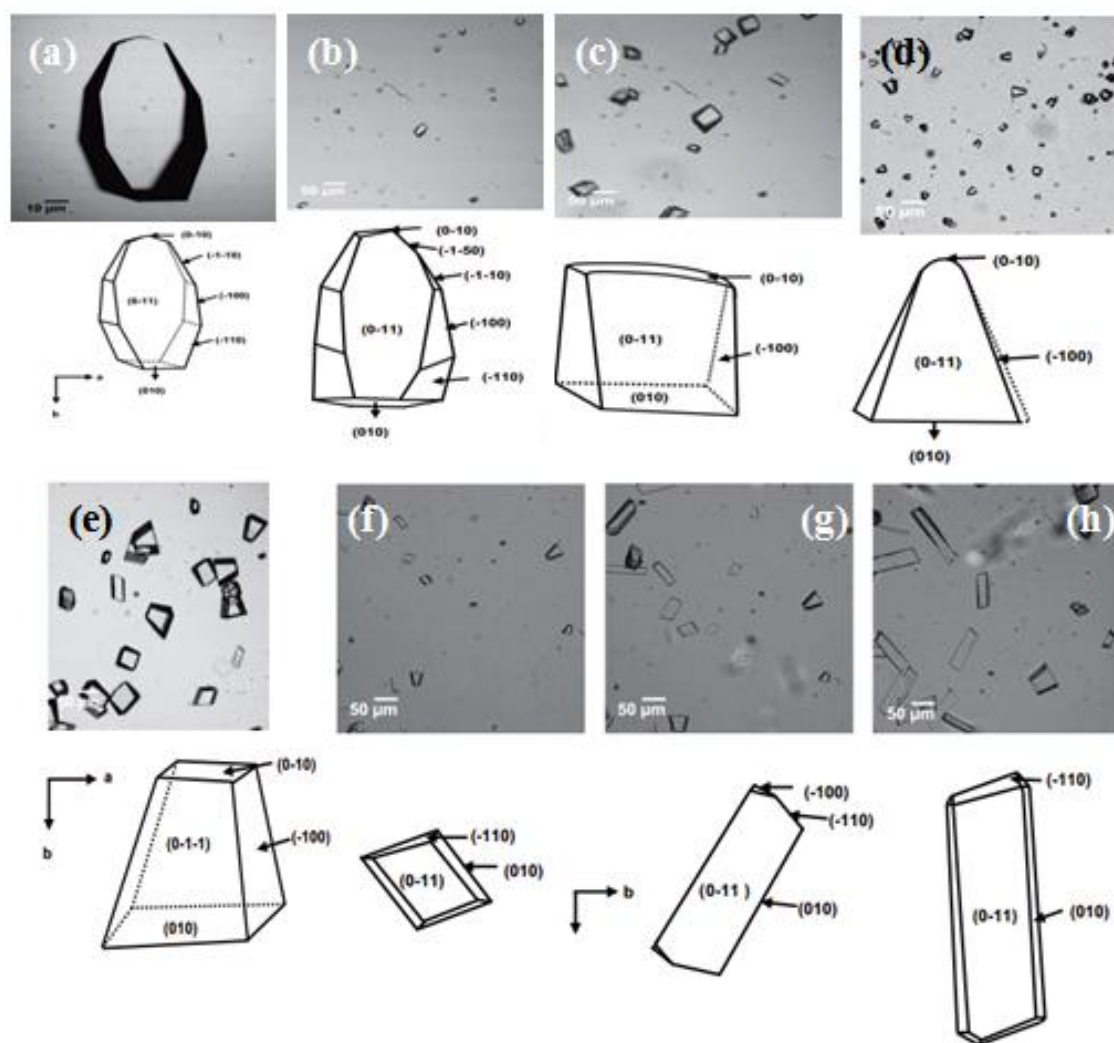


Figura 2.3 – Hábitos cristalinos e morfologia dos cristais de alfalactose produzidos sob diferentes condições operacionais (a) *Tomahawk* ; (b) cristais *Tomahawk* ;(c) Piramidal; (d) Triangular; (e) Trapezoidal; (f) Acicular curto; (g) Tipo-diamante; (h) Acicular alongado (PARIMALADEVI; SRINIVASAN, 2014).

2.1.5 – Utilização e Fatores Econômicos

O consumo anual de lactose no mundo é cerca de 885.000 toneladas (3A BUSINESS CONSULTING, 2009). A maior utilização da lactose voltada à população se dá na manufatura de produtos para alimentação pediátrica e na indústria farmacêutica, na qual a capacidade de compactação em tabletes e pílulas é importante (ZADOW, 1984).

O uso da lactose na indústria de alimentos está ligado a particular característica físico-química em comparação com outros açúcares. As vantagens da lactose incluem a capacidade de transmitir sabores e cores. Isso resulta em uma infinidade de aplicações, em produtos como wafers, temperos e uma variedade de produtos assados (ZADOW, 1984). A lactose mantém a textura cristalina dos açúcares sem adocicar de forma extrema os alimentos (BURREINGTON, 2007).

Na indústria farmacêutica, a lactose é utilizada como o principal veículo (cerca de 70% dos comprimidos contêm lactose) para fármacos porque não é doce, é segura, está disponível em forma altamente refinada e possibilita comprimidos de boa qualidade. Ela tem encontrado usos na indústria em um número de diferentes formas de produtos. A principal é a α -lactose monoidratada, que pode ser utilizada como um excipiente (sustância farmacologicamente inativa) em comprimidos, mas que pode também ser finamente moída para produzir lactose grau inalante. Nesse caso, a lactose atua como um transportador de drogas micronizadas para alcançar os pulmões. Tanto a lactose anidra (β -lactose) quanto a lactose seca por pulverização são usadas para elaboração de comprimidos (MCSWEENEY; FOX, 2009).

A indústria de confeitaria geralmente usa a lactose para obter propriedades desejáveis no produto final, baseando-se na propriedade da lactose que muda as características de cristalização de outros açúcares (ZADOW, 1984). Muito utilizada para produzir sabores caramelo, através da reação de Maillard, geralmente com as proteínas do leite (WEISBERG, 1954; ANONYMOUS, 2007a).

A natureza redutora da lactose, juntamente com o fato de que não é fermentada por leveduras de panificação, leva a mesma a oferecer características únicas para a indústria de panificação. A adição de lactose irá aumentar o escurecimento da crosta, frequentemente altamente desejável e, como não é fermentescível, essa não altera quaisquer outras propriedades funcionais durante o processo de fabricação (ZADOW, 1984).

Lactose é uma importante fonte de energia no leite, inclusive no leite humano. O nível de lactose no leite humano é de cerca de 7% em comparação com 4,7% no leite de vaca. Isto foi reconhecido por Henri Nestlé, que enriqueceu o leite em pó elaborado a partir de leite de

vaca com lactose para produzir as primeiras fórmulas infantis em 1867 (ANONYMOUS, 2007b). Desde então, esta tem sido uma das principais utilizações de lactose.

Na cerveja, a lactose pode ser usada como um meio de melhorar a qualidade organoléptica, uma vez que não é fermentada por leveduras de cerveja (ZADOW, 1984).

Outros usos para a lactose são como substratos na produção de materiais como a penicilina, como material de semeadura na fabricação de produtos lácteos como leite condensado e como matéria-prima para produção de produtos com lactose hidrolisada, produtos fermentados e outros produtos químicos (ZADOW, 1984).

É geralmente aceito no mundo que o mercado de lactose é inelástico, e qualquer aumento significativo na produção resultaria numa forte redução dos preços. Por esta razão, o grande impulso da indústria de laticínios na utilização da lactose tem sido tratá-la como matéria prima de produtos com maior valor agregado (SHORT, 1978).

A União Europeia é o maior mercado consumidor de lactose no mundo, mais de três vezes maior que o segundo colocado, que são os EUA. O mercado asiático, composto principalmente pelo Japão, Malásia, China e Tailândia, está entre os maiores consumidores de lactose, sendo o consumo de 30.000 – 90.000 toneladas por país. Mercados emergentes estão localizados na América do Sul (3A BUSINESS CONSULTING, 2009).

De 2005 para 2008, o mercado da lactose cresceu de 345.000 para 383.000 toneladas, correspondendo a um crescimento anual de 3 a 4%, com os EUA e União Europeia liderando as exportações. A lactose é importada principalmente por países asiáticos e sul-americanos. O Japão é o principal mercado importador com volume de 80.000 toneladas anuais, seguido pela Malásia e China (3A BUSINESS CONSULTING, 2009).

Affertsholt-Allen (2007) descreve usos de lactose na Europa e nos EUA, como mostrado nas Figuras 2.4 e 2.5, o que consiste em uma tendência mundial.

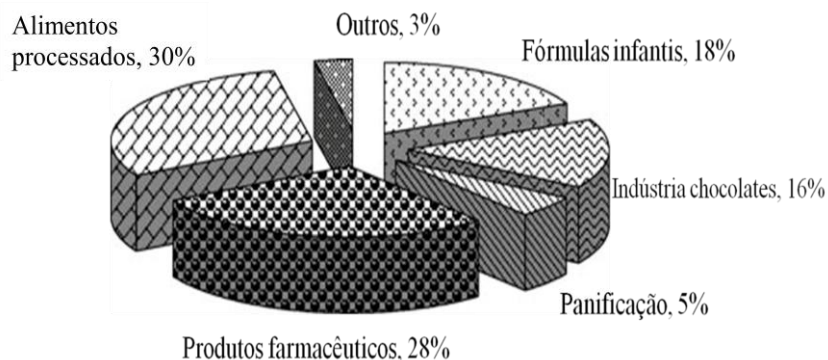


Figura 2.4 – Utilização das 325.000 toneladas de lactose consumidas na Europa em 2005 (AFFERTSHOLT-ALLEN, 2007).

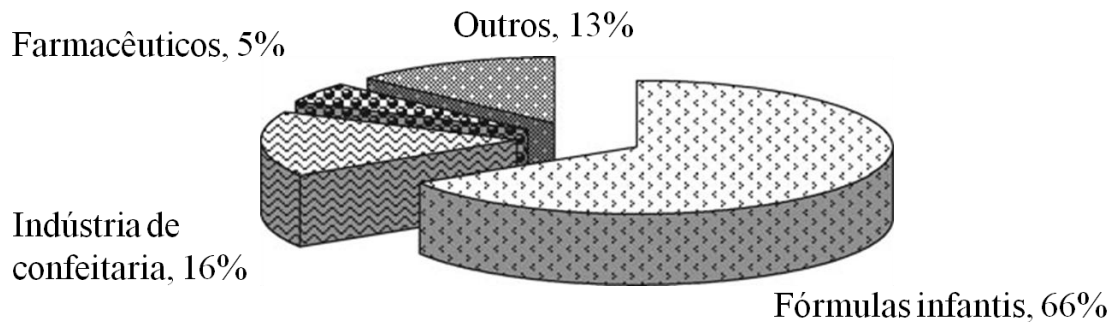


Figura 2.5 – Utilização das 325.000 toneladas de lactose consumidas nos EUA em 2005 (AFFERTSHOLT-ALLEN, 2007).

Os progressos que utilizam lactose incluem fabricação de ácido lactobiônico, lactulose, e substrato para produção de etanol. Também foram citados a sua utilização na alimentação animal, (fermentação ao) metano, produtos químicos orgânicos e hidrólise para formar xaropes de glucose-galactose. As aplicações mais rentáveis consistem na alcoólica para bebidas, hidrólise, fabricação de lactosil ureia líquida e fermentação (a metano) (HOLSINGER, 1978).

A lactose é um produto de alta demanda comercial mundial. A Figura 2.6 apresenta dados da produção e preços da *commoditie* nos Estados Unidos nos últimos anos.



Figura 2.6 – Histórico comparativo entre a produção e preço da lactose nos EUA (CLAL, 2013).

No período de 2004 a 2007, houve um aumento expressivo no preço de lactose de cerca de €440 a uma alta de €1600/t e diminuindo no ano de 2007 (AFFERTSHOLT-ALLEN, 2007). Para efeito de comparação, o custo de sacarose em 2007 oscilou em torno de €175/ton. A razão para o aumento do preço de lactose pode ser rastreada até as forças em função da oferta e demanda de mercado. Nesse caso, a procura tem sido estimulada pela normalização do leite em pó. Em países, como a Nova Zelândia, onde a lactação do rebanho nacional é largamente sincronizada para coincidir com a disponibilidade sazonal da grama, o teor de proteína do leite em pó varia marcadamente ao longo do ano. A adição de soro em pó para padronizar o teor de proteína já é permitida, desde que o ajuste não altere a razão de proteína de soro de leite à caseína do leite que está sendo ajustado. A normatização do leite para a proteína, bem como níveis de gordura está sendo introduzida também na Europa. O resultado tem sido uma grande demanda por soro em pó causando uma falta mundial. Isso efetivamente significa que a lactose tem um valor inerente que se aproxima do leite desnatado em pó, em vez de uma substância que tem de ser eliminada de modo a não causar problemas no meio ambiente, devido à sua alta demanda biológica de oxigênio (MCSWEENEY; FOX, 2009).

Nota-se que o preço da lactose tem nova queda quando a oferta se iguala à demanda, como já aconteceu em março de 2008. Em diversas épocas, são realizados projetos de produção de lactose como opção para serem implementados por empresas produtoras de queijo.

Em 2012 ocorre novamente um pico no preço da lactose, sempre relacionado com a oferta e demanda.

A Figura 2.7 apresenta um histórico comparativo entre a produção de lactose, proteínas e soro em pó, a partir do soro de leite in natura, nos Estados Unidos. Após estagnação do total produzido durante quatro anos, inicia-se um processo de crescimento no volume de produção de lactose em 2009, com constante domínio do soro em pó, mantendo a lactose em terceiro no volume de produção.

O desenvolvimento comercial de uma técnica contínua para a cristalização de lactose a partir de soro de leite pode oferecer benefícios econômicos e pode revelar-se aplicável para processos relativamente de menor escala. Nestes processos, o crescimento dos cristais por semeadura tornou-se mais usado do que o alternativo com a geração de novos cristais por nucleação (MULLER, 1979).

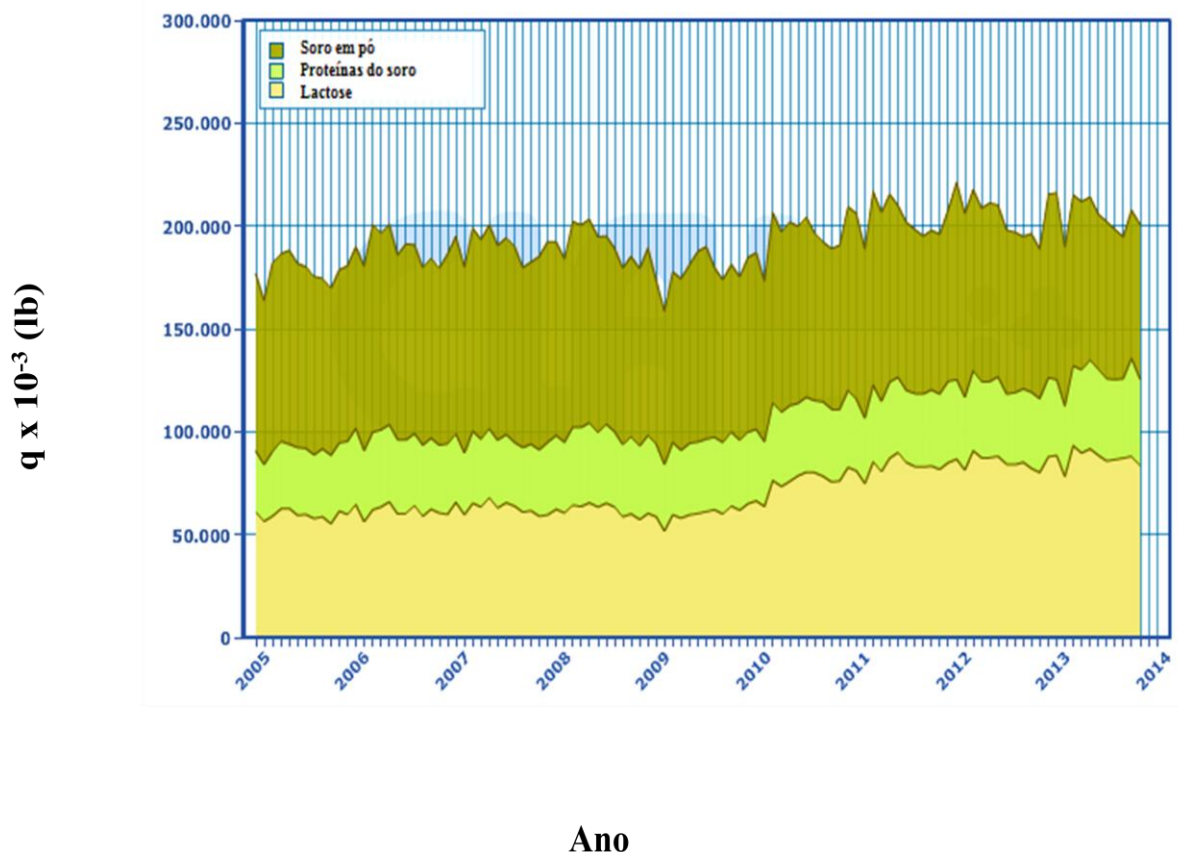


Figura 2.7 – Histórico comparativo geral nos EUA da produção de soro em pó, proteínas e lactose (CLAL, 2014).

Há apenas uma pequena demanda para a lactose em sua forma beta; seu atrativo principal é a utilização em produtos que demandam alta solubilidade e grande poder edulcorante.

2.1.6 – Processo Produtivo

A manufatura da lactose (majoritariamente alfalactose monoidratada) a partir do soro de leite tipicamente envolvia a remoção de proteínas (calagem, tratamento pelo calor e filtração), concentração do soro de leite, refiltração, indução da cristalização e centrifugação. Em geral, cerca de 50% da recuperação de lactose é alcançada, e as águas mães comercializadas como soro em pó sem lactose, representando um proveitoso processo da etapa produtiva da indústria de laticínios. Este processo muitas vezes tem provado ser eficiente para grande escala (ZADOW, 1984).

O processo para a produção de lactose teor comestível é relativamente simples: o procedimento básico é concentrar soro de leite, e, em seguida, resfriá-lo, de modo que a

lactose cristalize no meio de licor mãe. Os cristais são então separados, lavados, secos e embalados. Uma descrição detalhada deste processo foi realizada por Weisberg (1954). A Figura 2.8 apresenta um diagrama esquemático do processo mostrando uma planta de produção de lactose típica.

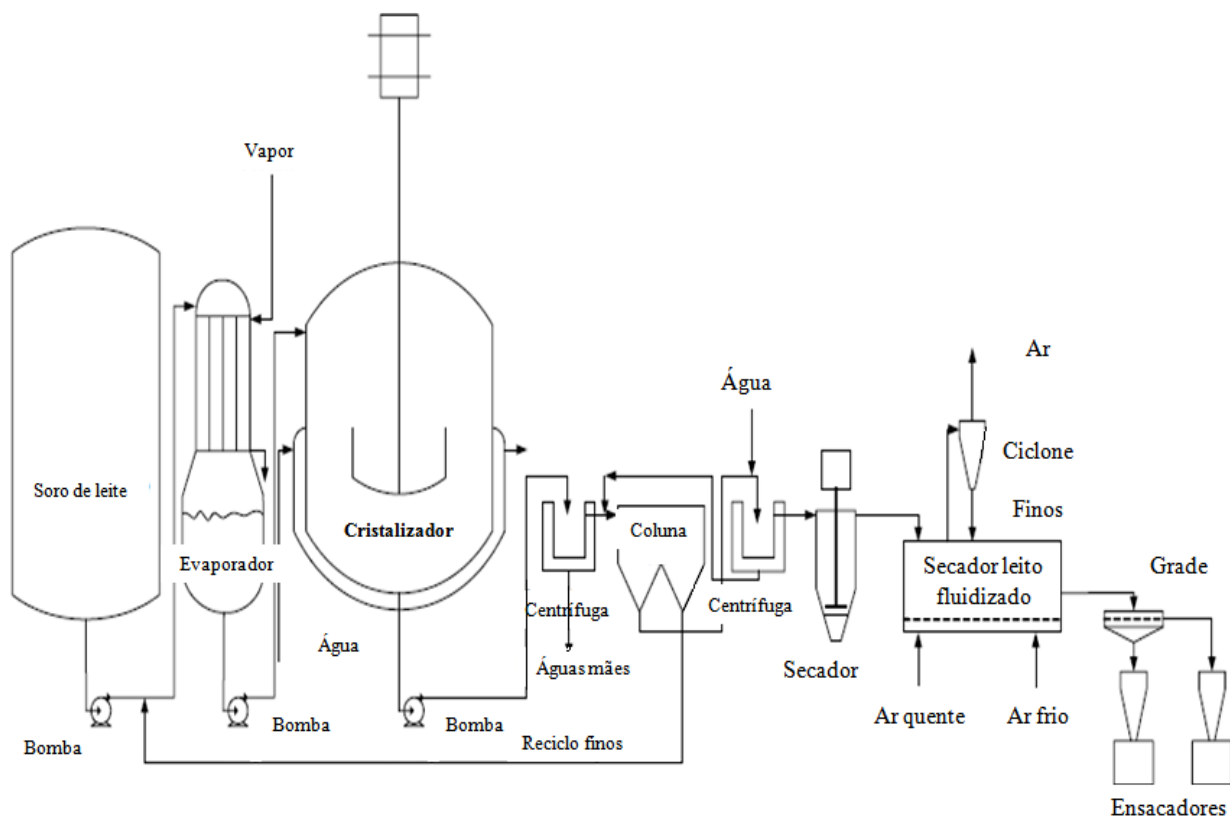


Figura 2.8 – Diagrama esquemático do processo de produção de α -lactose monoidratada grau comestível (WEISBERG, 1954 apud MCSWEENEY; FOX, 2009).

A maioria dos fabricantes segue esse método tradicional, com algumas variações processuais, dependendo do local. Alguns fabricantes incluem várias etapas, antes ou depois da concentração e diferentes técnicas de concentração podem ser utilizadas, incluindo osmose reversa antes de uma concentração final por evaporação. Todos os processos conhecidos incluem uma etapa de evaporação final para atingir a concentração de sólidos desejada.

Segundo Mcsweeney; Fox (2009), as etapas críticas do processo de obtenção de lactose a partir do soro de leite são:

1. Remoção de água, por evaporação.
2. Transferência do concentrado do evaporador, com grande concentração de soluto para o cristalizador sem nucleação descontrolada. Sempre que um processo utiliza concentrações mais elevadas do que foi originalmente planejado, pode-se exigir um

aumento adequado da temperatura antes da transferência para o cristalizador para limitar a supersaturação. O ponto-chave nessa etapa é manter o mesmo nível absoluto de supersaturação de α -lactose na alimentação do cristalizador, mantendo, assim, as condições similares às que ocorreram no processo planejado originalmente para o período de nucleação. Isso se dá porque a taxa de nucleação sofre forte influência do nível de supersaturação, bem como da fluidodinâmica do cristalizador.

3. Resfriamento a uma temperatura mais baixa, como é economicamente viável; uma menor temperatura significa menor solubilidade de lactose, o que permite disponibilizar uma massa maior de lactose para crescimento dos cristais. Contudo, existem limites, como a taxa de crescimento cristalino que é bastante lenta a baixos níveis de supersaturação e requer longos tempos de cristalização, o que por sua vez demanda mais capital para cristalizadores maiores e uma supersaturação elevada propicia a nucleação indesejada.

4. O resfriamento a uma taxa adequada pode ser crítico. Agressivo resfriamento pode resultar em uma intensa formação de cristais durante a nucleação, levando a cristais que são muito pequenos para conveniente lavagem e processamento. Se o resfriamento é muito lento, na cristalização por nucleação, um número insuficiente de núcleos é formado, sendo altamente provável que a nucleação secundária ocorra, resultando numa distribuição bimodal com desvio, que reflete na grande presença de finos na distribuição da partícula. Tradicionalmente, esses problemas têm levado à mística de que a cristalização de lactose é mais uma arte do que uma ciência (KENDREW; MOELWYN-HUGHES, 1940; HAASE; NICKERSON, 1966b; VAN KREVELD, 1969; BUTLER, 1998; KAUTER, 2003; MCLEOD, 2007).

5. Separar os cristais a partir da solução mãe: Isto é normalmente realizado em uma centrífuga e fases de lavagem subsequentes (coluna). A instalação de lavagem pode ser constituída por uma série de hidrociclones ou uma série de separadores operando em contracorrente, mas outras possibilidades têm sido realizadas. Há muito pouca informação na literatura sobre o desempenho dos sistemas alternativos de lavagem, sendo uma área identificada como tendo potencial para futuras pesquisas.

6. A secagem dos cristais: A operação final consiste em separar os cristais lavados numa centrífuga de uma torta lactose a 5 e 12 % (em massa) de umidade livre, que são descarregados para um secador. Na atualidade, a maioria das plantas de lactose utiliza secador de flash, com uma temperatura de ar de entrada de 120-180°C. Este secador elimina a água e produz uma pequena camada de lactose amorfa na superfície dos

cristais. Esta lactose amorfa é susceptível de se cristalizar em secador de leite fluidizado que segue o secador flash.

7. A temperatura na etapa de embalagem: O secador de leite fluidizado geralmente é composto por dois compartimentos, o primeiro compartimento opera com ar quente (110°C), utilizado para separar a umidade final e cristalizar a camada de lactose amorfa do secador flash. O segundo compartimento usa o ar frio para resfriar o produto que é, na sequência, peneirado e, finalmente, segue para a etapa de embalagem, por transporte pneumático. É importante que o produto seja resfriado a menos de 40°C, antes que seja embalado, porque os gradientes de temperatura causam migração de umidade no interior das embalagens durante o armazenamento (BRONLUND; PATERSON, 2008). Esta é a principal causa de formação de aglomerados de lactose. Tem sido demonstrado que, para que a aglomeração ocorra, a umidade relativa nos espaços aéreos entre os cristais deve situar-se acima de 80 %.

Shi et al. (2006) descreveram um método de obtenção de lactose a partir de soro de leite cru. Ácido é adicionado ao soro de leite cru, que é então concentrado por evaporação. O concentrado é misturado a cristais de lactose (sementes), a uma temperatura média de 100°F (38°C), sendo posteriormente agitado. Durante o período de crescimento cristalino, o tanque de cristalização é resfriado até uma temperatura média de 75°F (24°C), a qual permanece por um período de 12 a 24 h. Cristais de lactose com formato acicular são formados, centrifugados, lavados e secos.

A lactose grau farmacêutico segue padrões de pureza descritos por USP-25 (2001), que exige um nível de contaminação por metais pesados menor que 5µg/g de produto, a contagem microbiana deve ser menor que 100 UFC/g, com ausência de *Escherichia coli*, e contagem combinada de bolores e leveduras abaixo de 50 UFC/g. Em geral o processo produtivo da lactose grau comestível gera produtos que não atendem aos padrões de qualidade quanto aos teores de cinzas, proteínas e absorção luminosa, alcançados na lactose grau farmacêutico. As impurezas normalmente consistem de riboflavina, uma variedade de outras proteínas, fosfato de lactose e ácido láctico.

O processo de produção de lactose grau USP (padronizado de acordo com a *United States Pharmacopéia*), a partir de lactose grau comestível, é realizado com redissolução da lactose em água purificada e, em seguida, para remoção de impurezas, uma combinação de etapas de adsorção e filtração, seguida por recristalização (KELLAM, 2007).

A Figura 2.9 apresenta uma imagem microscópica da lactose grau farmacêutico (DFEPHAMA, 2013).

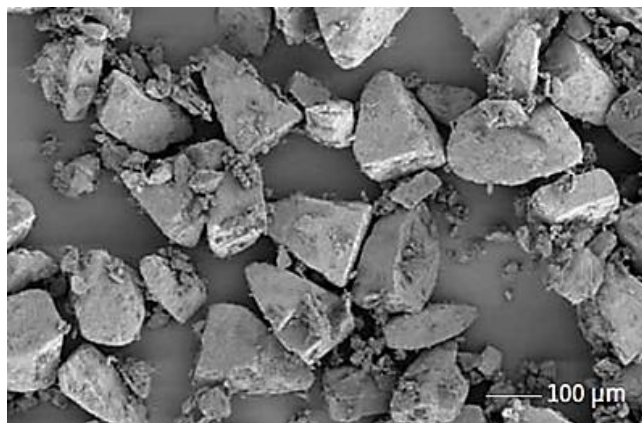


Figura 2.9 – Imagem microscópica de cristais de α -lactose monoidratada grau USP (DFEPHAMA, 2013).

Para o processo de fabricação de lactose anidra, têm-se as mesmas especificações da alfalactose grau farmacêutico em relação à presença de metais pesados, microrganismos e cor. A lactose anidra é geralmente produzida por secagem de uma solução de lactose de grau USP a uma temperatura superior a 93°C, o que resulta em um produto com aspecto de flocos e que consiste em cristais muito finos de lactose aglomerados. Os flocos são então moídos para atingirem a distribuição de tamanho requerido (WHITTIER, 1944).

2.1.7 – Futuro da Lactose

De acordo com Mcsweeney; Fox (2009), a importância da lactose mudou ao longo dos últimos 30 anos, passou de um componente problema em efluentes de laticínios com alta DBO a um valioso subproduto da indústria de laticínios. Lactose continuará a ter mercado como suplemento necessário para aumentar o valor energético no leite bovino e no leite humano, em formulações de alimentos para lactentes, entre outras. O aumento da utilização da lactose para padronização de leite em pó vai continuar a manter o preço de lactose maior do que tem sido ao longo dos últimos 20 anos, mesmo com variações no mercado à medida que mais fabricantes de queijo comecem a perceber recurso valioso que têm na lactose. Pesquisas correntes tem incluído a área dos derivados de lactose, com o objetivo de produzir nutracêuticos de alto valor. Esta é uma área em que maior possibilidade comercial é susceptível longo dos próximos 10-15 anos e, se realmente for implementada, ela será impulsora no aumento dos preços da lactose.

Nos laboratórios farmacêuticos, há pesquisas sobre alternativas à lactose como excipiente, mas espera-se que ocorram alguns anos para que estas ocupem a posição da

lactose de grau farmacêutico atual. A busca principal por componentes alternativos está relacionada a distúrbios de intolerância ao carboidrato que atingem uma ampla faixa da população.

2.2 – Soro de Queijo

O soro lácteo consiste na fração aquosa do leite que é separada da caseína durante a produção de queijos, no qual a caseína é insolubilizada no seu ponto isoelétrico pela ação da renina, correspondendo a cerca de 90% do volume do leite, que depende do tipo de queijo processado (CAMARGO et al., 2000). Os sólidos do soro representam 50 a 55% dos sólidos totais do leite. De modo geral, o soro é rico em proteínas, lactose, minerais e vitaminas (DUARTE; MÍDIO, 1997).

A principal origem (biossíntese) da lactose está na glicose presente no sangue; o tecido mamário a isomeriza em galactose, que se liga esta à glicose para formar a molécula de lactose. A isomerização se dá mediante as duas formas intermediárias: glicose-fosfato e UDF-glicose (uridina-difosfato).

Várias opções para o aproveitamento do soro podem ser listadas; desde o uso como matéria-prima na elaboração de bebidas lácteas, até a utilização de modernas tecnologias para obtenção de produtos específicos e/ou novos a serem utilizados principalmente pelas indústrias alimentícias (COTON, 1985; CHIAPPINI et al., 1995; FERREIRA, 1997).

2.2.1 – Produção

Conforme Machado et al. (2000), o soro de queijo é visto sob dois aspectos: como agente de poluição, se considerado produto descartável, a descarga de soro em cursos de água pode provocar a destruição da flora e fauna devido à sua alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alcançando valores de DBO entre 25.000 e 80.000 mg de O₂/L. Cada tonelada de soro que não passa por processo de tratamento e é descartado por dia em efluentes, é equivalente, em média, à poluição diária de aproximadamente 450 pessoas (GIROTO; PAWLOWSKY, 2002); pode ainda ser considerado produto nobre pelo seu teor de proteínas solúveis, ricas em aminoácidos essenciais, pela presença de vitaminas do grupo B e pelo elevado teor de lactose e sais.

Antigamente o soro de leite era considerado como um líquido residual inaproveitável ou então era utilizado como alimento para animais. Contudo, o conhecimento de sua composição

e os avanços tecnológicos levaram a que fosse considerado, atualmente, como uma fonte importante de componentes lácteos para a indústria alimentícia e farmacêutica com alto valor agregado (ORDÓÑEZ, 2005).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil, no ano de 2010, produziu 30,7 bilhões de litros de leite. Foi o 5º maior produtor mundial naquele ano, segundo avaliação do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA).

Em 2011 foram produzidos 867,1 mil toneladas de queijos no país, 9,4% mais que em 2010, segundo os últimos dados divulgados pela Associação Brasileira das Indústrias de Queijos (ABIQ, 2012). Isso resulta em uma produção anual de 7.803.900 toneladas de soro de leite.

Pode-se ter ideia da quantidade de componentes possíveis de serem utilizados a partir dos dados de disponibilidade mundial de sólidos do soro, que é de 7.174.000 toneladas, sendo que, deste total, 5.309.000 toneladas são de lactose. A produção mundial de sacarose é de 90.000.000 de toneladas/ano, o que significa que a lactose disponível no soro de leite corresponde a 5% da produção mundial de sacarose (ANTUNES; GOMES, 1990).

Apesar da diversidade de aplicações, a excessiva diluição de seus componentes e seu conteúdo relativamente alto em sais exigem a aplicação de tratamentos tecnológicos para o seu melhor aproveitamento. Esses tratamentos são basicamente a concentração, fracionamento e desmineralização (ORDÓÑEZ, 2005).

A utilização de soro de queijo na elaboração de bebidas lácteas constitui uma forma racional de aproveitamento, além de apresentar excelente valor nutritivo e fornecer alta qualidade protéica com um baixo teor de gordura e lactose (ALMEIDA et al., 2001; SMITH, 2003). Nos Estados Unidos, o consumo de bebidas nutricionais expandiu muito nos últimos dez anos. O total de vendas de produtos nutricionalmente enriquecidos, que incluem bebidas nutricionais, barras energéticas e formulações, tem crescido aproximadamente 8% ao ano. Este tipo de produto tem despertado o interesse de diversos setores da sociedade, e não só dos esportistas, tendo em vista a maior preocupação da população com o bem-estar físico e com a saúde. É crescente o grupo de pessoas que associam uma dieta nutricional balanceada a exercícios físicos moderados (ALMEIDA et al., 2001).

O soro pode ser utilizado de diferentes formas: soro fresco, pasteurizado ou não; soro condensado, contendo 35 a 60% de sólidos, soro condensado adocicado, contendo 38% de sólidos e 38% de açúcares; soro seco, sendo o mais popular; e, finalmente, pode-se utilizar os componentes individuais do soro, como a lactose e proteínas (MIZUBUTI, 1994). As Tabelas

2.2 e 2.3 mostram a utilização do soro nos países da Comunidade Econômica Europeia (CEE) e Reino Unido (UK), e nos Estados Unidos, respectivamente.

Tabela 2.2 – Utilização do soro na CEE e UK (ANTUNES; GOMEZ, 1990).

Usos	CEE (%)	UK (%)
Soro líquido	45,0	25,0
Soro em pó	30,0	51,0
Lactose e subprodutos	15,0	13,0
Proteínas do soro	-	3,0
Outros	10,0	8,0

No contexto da produção de lactose, esta é obtida a partir do filtrado da ultrafiltração (processo remoção das proteínas sem utilização do calor ou alteração do pH) previamente concentrado por evaporação e posterior cristalização (ORDÓÑEZ, 2005).

Tabela 2.3 – Utilização do soro de leite nos Estados Unidos (ANTUNES; GOMEZ, 1990).

	Alimentação humana (%)	Alimentação animal (%)	Total
Soro concentrado	7,1	3,8	10,8
Soro seco	31,5	34,1	65,6
Soro lactose reduzida e soro lactose mineral reduzido	3,2	-	3,2
Proteína de soro concentrado	4,0	3,6	7,6
Lactose	4,9	-	4,9
Produtos secos com soro	-	7,2	7,2
Sólidos de soro em misturas	-	0,8	0,8
Ração animal não definida	-	1,0	1,0

2.2.2 – Composição e Caracterização

Em estudo realizado por Teixeira; Fonseca (2008), descreve-se a caracterização físico-química do soro, subproduto da produção do queijo tipo mozzarella (Tabela 2.4).

Há dois tipos de soro, o doce e o ácido (ABREU, 1999):

- O soro doce é proveniente da coagulação enzimática do leite em pH próximo de 6,7 ou da coagulação da caseína por enzimas proteolíticas, a exemplo da renina, com pH mínimo de 5,6. É obtido da fabricação de queijos tipo Cheddar, Minas Frescal, Minas padrão, Mozzarella, Prato e Suíço ou queijos de coagulação rápida, em que se encontra boa parte da lactose do leite.
- O soro ácido provém da manufatura de queijos Quark, Requeijão e Caseína, dentre outros ou queijos de coagulação lenta, em que ocorre grande transformação de lactose em ácido láctico e é obtido pela coagulação da caseína em pH inferior a 5,1.

Tabela 2.4 – Caracterização físico-química de soro de queijo tipo mozzarella (TEIXEIRA; FONSECA, 2008).

Soro de queijo mozzarella		
	Média	Variação (%)
Crioscopia °H	-0,565	5,5
pH	6,19	4,3
Acidez °D	13,17	23,4
Sól. Totais (g/100g)	6,33	6,7
Umidade (g/100g)	93,67	0,4
Gordura (g/100g)	0,77	33,9
Proteínas (g/100g)	0,84	4,8
Cinzas (g/100g)	0,47	8,3
Cloretos (g/100g)	0,18	8,1
Lactose (g/100g)	4,42	15,0
Densidade	1,023	0,06

Os soros diferem entre si segundo seu pH, tendo, por exemplo, o soro doce de queijo Cheddar pH 6,2 e o soro ácido do queijo cottage pH 4,6. No Brasil, a produção de soro é constituída quase que exclusivamente de soro doce, rico em lactose, sendo adequado para a produção de lactose monoidratada por cristalização (ABREU, 1999).

A Tabela 2.5 apresenta um comparativo da composição percentual dos lactossoros ácido e doce.

Tabela 2.5 – Composição percentual dos lactosoros doce e ácidos (ORDÓÑEZ, 2005).

Componente	Líquido		Sólido	
	Doce	Ácido	Doce	Ácido
Proteína	0,8	0,7	12,0	12,0
Lactose	4,9	4,4	73,3	68,7
Minerais	0,5	0,8	7,9	11,5
Gordura	0,2	0,04	1,3	0,8
Água	93,0	93,5	4,6	3,9
Ácido láctico	0,2	0,5	1,7	4,6

O soro em pó é o produto obtido pela desidratação do soro doce ou ácido mediante processos tecnologicamente adequados, sendo apto para a alimentação humana. O soro em pó possui a composição média apresentada na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Composição média e características físico-químicas do soro em pó (WESTERGAARD, 2001).

Característica físico química ou constituinte	Concentração
Sedimentos	Máximo 200 mg L ⁻¹
pH (após dissolução)	Mínimo 6,3
Acidez titulável (após dissolução)	Máximo 0,12 %
Ácido láctico	Máximo 200 mg L ⁻¹
Gordura	Máximo 0,05 %
Lactose	70 – 74 %
Proteínas	Mínimo 12%
Cálcio	Máximo 300 mg L ⁻¹
Magnésio	Máximo 100 mg L ⁻¹
Cloro	Máximo 1200 mg L ⁻¹
Gases incondensáveis	Máximo 0,02 %

Para o aproveitamento racional do soro, faz-se necessária a determinação do seu perfil de qualidade microbiológica e físico-química, que indicará quais processamentos serão mais adequados e quais produtos podem resultar dessa matéria-prima (FERREIRA, 1997; FONSECA, 1999).

2.2.3 – Cenário Comercial

Na pauta de importações brasileiras de lácteos, o soro em pó tem grande peso, sendo que o principal país exportador desse produto para o Brasil é a Argentina. Tal fato sempre foi motivo de preocupação para o setor lácteo, já que causa impacto negativo na balança comercial para o setor. Essa importação ocorre pela falta do produto no mercado interno, que tem um processamento em quantidades insuficientes para atender à demanda nacional (IEA, 2014).

No período entre os anos de 2004 e 2008, em que o Brasil passou a ter uma balança comercial favorável com as exportações de produtos lácteos, o soro manteve sua participação inalterada nas importações (IEA, 2014).

Entre 2003 e 2008 houve um significativo crescimento do peso das importações de soro, em termos de volume, na balança comercial de lácteos, passando de 15,40% em 2002 para 30,06% em 2003, alcançando 46,69% em 2008. No entanto, a variação nominal (termos correntes) desse período não foi tão expressiva. Mesmo com o aumento da produção interna de leite, parcela significativa do soro continua sendo importada, pois não há processamento no país que atenda às necessidades das indústrias consumidoras do produto (IEA, 2014).

O comportamento das importações de lácteos entre 2003 e 2008 aponta a dependência do Brasil em relação ao soro produzido no exterior. A ligeira queda da importância do soro na pauta das importações brasileiras não quer dizer que o volume do produto tenha caído significativamente na importação, pois a variação do volume comprado do exterior, apesar de sofrer variações ano a ano, não é expressiva. O preço de compra, porém, sofreu grande elevação a partir de 2009, que reflete principalmente no aumento da demanda. A importação teve seu pico de compra em volume em 2008, quando alcançou o volume de 36,2 mil toneladas (IEA, 2014).

A Figura 2.10 apresenta o cenário das importações de soro em pó no período de 2000 a 2012, e também o preço avaliado nesse período.

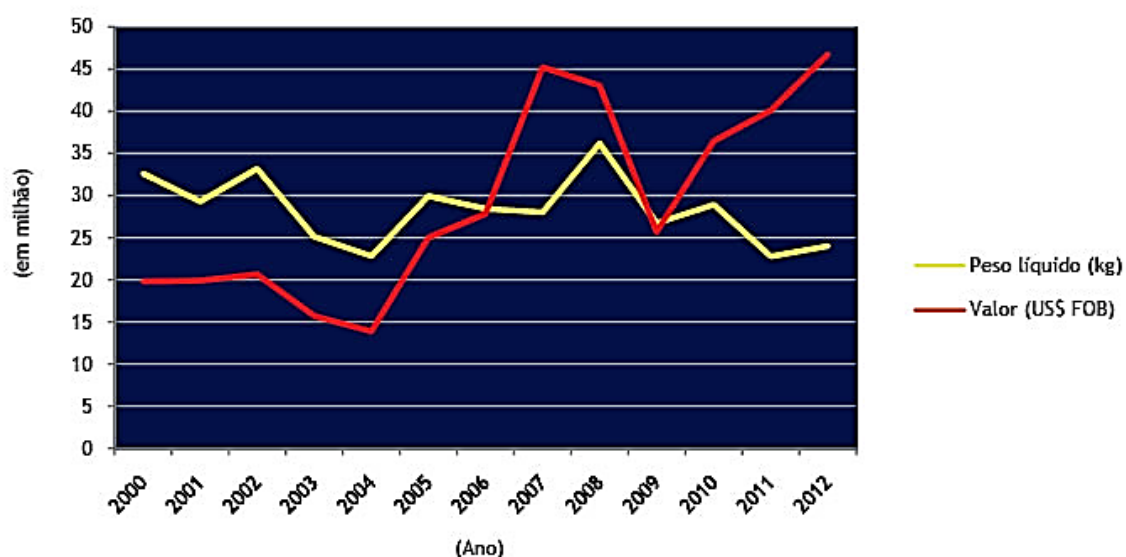


Figura 2.10 – Importações brasileiras de soro de leite nos anos de 2000 a 2012 (ALICEWEB, 2013).

2.3 – Cristalização

2.3.1 – Introdução à Cristalização

A cristalização é uma técnica de separação e purificação empregada na produção de uma grande variedade de materiais, desde a produção de substâncias químicas em larga escala até especialidades químicas e farmacêuticas, que pode ser definida como uma mudança de fase na qual o produto cristalino é obtido de uma solução homogênea com dois ou mais constituintes (MYERSON, 2002). Em termos de Engenharia Química moderna, a cristalização é um processo simultâneo de transferência de calor e massa com uma forte dependência da dinâmica do fluido e da partícula.

Pode ser dividida em três etapas: supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais. Para a primeira fase ocorrer, são geradas condições termodinâmicas para que ocorra a evaporação do solvente ou resfriamento do sistema atingindo o estado de supersaturação, que representa um estado que vai além da saturação da solução. A segunda etapa é a chamada nucleação (que pode ser substituída por semeadura), resultado do movimento proveniente da agitação do meio de cristalização, permitindo a aproximação e choque entre as moléculas, fazendo com que se agrupem e formem cristais (núcleos) com alta pureza. E, por fim, a última etapa do processo, o crescimento dos cristais, que representa a disposição preferencial das moléculas nos núcleos formados durante a nucleação. Variáveis como temperatura,

intensidade de agitação, técnicas de lavagem, filtração e centrifugação influenciam na pureza dos cristais produzidos (NÝVLT et al., 2001).

A cristalização pode ocorrer tanto na formação de partículas sólidas em fase vapor, como no congelamento; na solidificação de um material fundido, como na manufatura de cristais de maior escala; a partir de uma solução líquida. A cristalização a partir de soluções é importante industrialmente pela variedade de materiais que são comercializados na forma cristalina (MCCABE et al., 2005). Aplicações mais recentes incluem materiais e substâncias cristalinas em dispositivos eletrônicos, medicamentos e uma grande variedade de aplicações específicas (JONES, 2002).

A cristalização de particulados possui desvantagens como a necessidade de separação subsequente sólido-líquido, que pode ser dispendiosa em processos industriais. A escala de produção dos cristais exerce larga influência nas características do produto final e, posteriormente, nas etapas de separação requeridas (JONES, 2002). A necessidade de se purificar mais de uma substância gera dificuldades como equipamentos adicionais e a reprodutibilidade dos resultados é dificultada e difícil de ser alcançada (MOYERS; ROUSSEAU, 1987).

Segundo Myerson (2002) e Nývlt et al. (1985), a cristalização depende de uma força motriz principal que, neste caso, é conhecida como supersaturação. Uma solução em que a concentração do sistema sólido líquido excede a concentração de equilíbrio (saturação), a uma dada temperatura, é conhecida como solução supersaturada.

Para a cristalização de substâncias muito solúveis em solução é requerida a evaporação do solvente para alcançar concentrações acima da região de equilíbrio ou mesmo seu resfriamento para diminuição da solubilidade. Na precipitação de substâncias pouco solúveis, a supersaturação é alcançada pela adição de reagentes, utilização de sistema pressurizado ou utilização de reação química. Estes métodos conferem ao sistema a força motriz necessária na cristalização de substâncias (MERSMAN, 1995).

O nível de supersaturação pode ser mensurado com uso do coeficiente de supersaturação S do sistema, definido na Equação (2.1), em que C e C^* são, respectivamente, a concentração do sistema e a concentração de saturação na temperatura do sistema, ambas em kg/kg de água (MULLIN, 2001).

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.1)$$

A supersaturação pode ser também definida, segundo Nývlt et al. (1985), pela diferença de concentração (ΔC), conforme Equação (2.2).

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.2)$$

Pode ser ainda utilizada a Equação (2.3) descrita por Parimaladevi; Srinivasan (2014), conhecida como supersaturação relativa:

$$\sigma = \ln\left(\frac{x}{x^*}\right) \quad (2.3)$$

na qual x representa a atual concentração de soluto e x^* a concentração de equilíbrio do soluto, ambos em fração molar.

A cristalização é um processo exotérmico com liberação de calor em seu processo direto. O calor latente envolvido na formação de sólidos a partir de uma solução é conhecido como calor de cristalização, que varia com a temperatura e concentração. O calor de cristalização é o mesmo calor absorvido pelo soluto cristalino a ser dissolvido em uma solução saturada em processo inverso ao referenciado (MCCABE et al., 2005).

2.3.2 – Cristalização da Lactose

O soro concentrado no processo de evaporação contém grande quantidade de lactose, que se apresenta sob a forma alfa e betalactose. Um dos problemas da completa secagem do soro é causado pela alta higroscopicidade da alfalactose. A forma alfa, menos solúvel, precipita primeiro, enquanto algumas formas beta são convertidas para a forma alfa-lactose; e, finalmente, ocorre a formação de cristais de alfa-hidrato. A alfalactose existe como monohidrato enquanto a betalactose sólida não contém água de cristalização. A forma alfalactose anidra (amorfa) é altamente higroscópica e pode absorver umidade do ar formando os hidratos, e essa ação é responsável pelo aparecimento de aspecto grumoso, granulado e pesado, observado nos produtos à base de soro (KENNEDY, 1985). Assim, corre-se ainda o risco de se ter um pó com características colantes ou aderentes (ANTUNES; GOMEZ, 1990).

Um procedimento para controlar esse problema é converter a alfalactose (amorfa) para monohidrato de alfalactose cristalina antes da secagem. Isso pode ser feito aquecendo o

concentrado por tempo suficiente para ocorrer a cristalização do alfa-hidrato, ou usando técnicas similares (ROBINSON, 1986).

Dentre todas as etapas do processamento do soro para obtenção de lactose, considera-se a cristalização a mais importante etapa de separação; no entanto o processo de cristalização na indústria está longe de ser otimizado. O preenchimento do tanque leva cerca de 6 h, seguido por resfriamento gradual e a cristalização que dura 14-18 h, o que significa que o processo de cristalização tem a duração de 20-24 h (SHI et al., 2006). O processo é normalmente realizado em um grande cristalizador com resfriamento e agitado. À medida que a solução é gradualmente resfriada, a supersaturação aumenta e os cristais de lactose são desenvolvidos. O crescimento de cristais é tipicamente acompanhado pela nucleação secundária, de modo que o produto final tem uma grande quantidade de pequenos cristais, como mostrado na Figura 2.11. A distribuição do tamanho de cristal resultante torna os processos subsequentes (filtração, lavagem, secagem) difíceis de serem realizados. Isso resulta em produto de baixa qualidade, grande perda de produto e baixa eficiência processual (WONG et al., 2012).

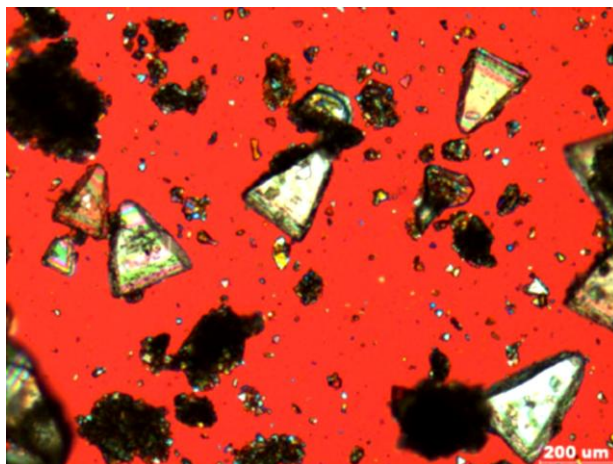


Figura 2.11 – Presença de finos em produtos cristalinos de lactose produzidos em cristalizadores industriais (WONG et al., 2012).

Para superar este problema, o processo de cristalização pode ser melhorado, operando a uma condição que promova o crescimento e minimize a nucleação secundária, que leva à produção de cristais maiores, com distribuição de tamanho de cristais com menor desvio de tamanhos (WONG et al., 2011).

Mimouni et al. (2009) apresenta em seu estudo dados da taxa de crescimento mássico em função da concentração de lactose. Neste foram realizadas cristalizações batelada isotérmicas sem sementeira, à temperatura de 30°C, com três concentrações iniciais;

0,80, 0,69 e 0,55 kg.kg H₂O⁻¹, respectivamente, conforme apresentado na Figura 2.12. Há um aumento significativo da taxa de crescimento para operações com maior concentração inicial de solutos, principalmente no início do processo de cristalização. As taxas tendem à uniformidade com o decorrer do processo, associado à diminuição da concentração de lactose em solução.

Para uma mesma condição de supersaturação, a taxa de crescimento se eleva com o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura, a solubilidade da alfalactose aumenta, o que faz com que o nível de supersaturação diminua. Há também uma diminuição da viscosidade da solução, o que possibilita aumento da transferência de massa. Adicionalmente, o balanço mutarotatório se altera, beneficiando a conversão da forma beta à forma alfa. Portanto, para sistemas com a mesma concentração de lactose, a taxa de cristalização será determinada pelos efeitos combinados de todos os fatores, como apresentado nas linhas pontilhadas na Figura 2.13. Essas revelam que soluções com altas concentrações (>58%) podem obter uma máxima taxa de cristalização em temperaturas próximas a 40°C até 55°C, e preferencialmente a 50,0°C, como mostrado na região retangular da Figura 2.13 (SHI et al., 2006).

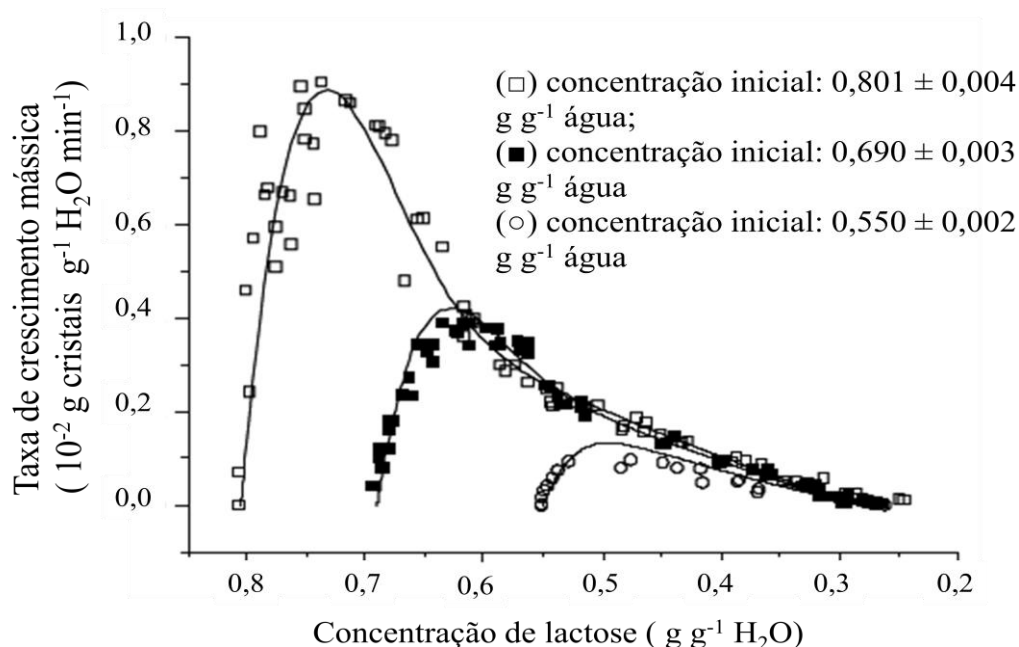


Figura 2.12 – Taxa de crescimento mássica dos cristais em função da concentração de lactose (adaptado de MIMOUNI et al., 2009).

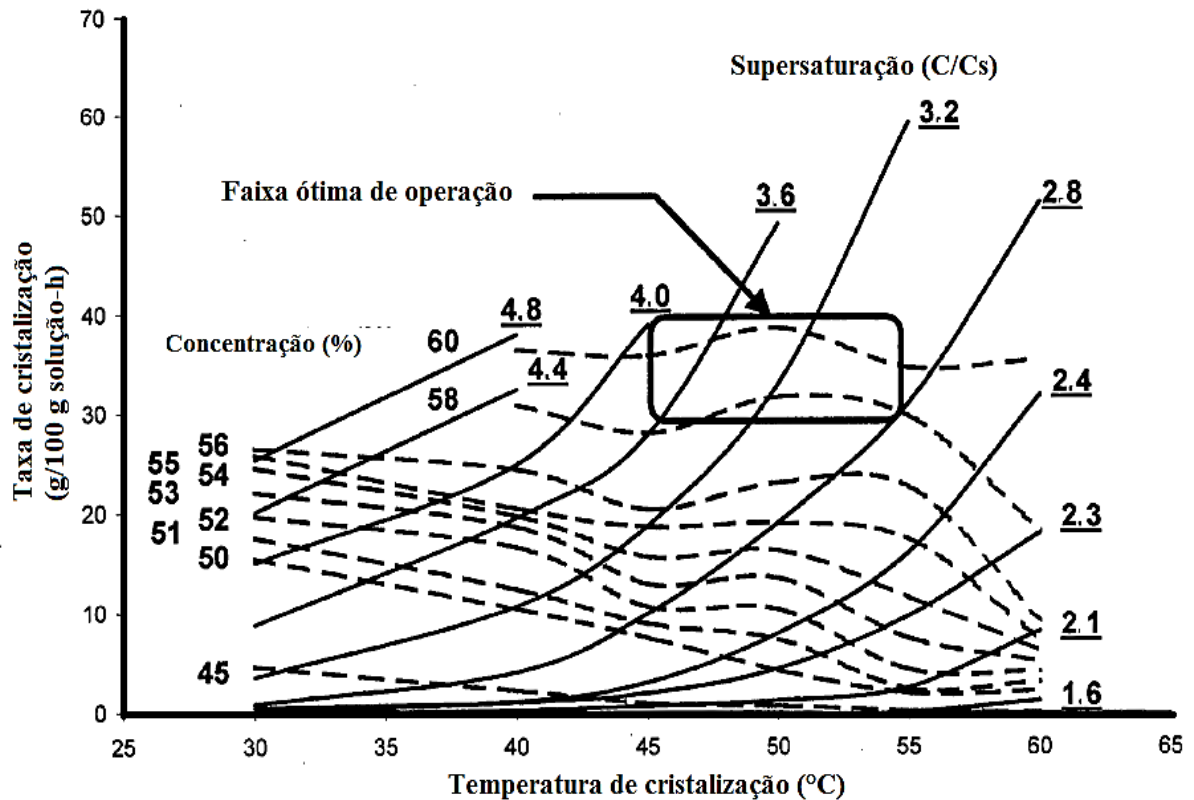


Figura 2.13 – Taxa mássica de cristalização de lactose para diferentes graus de supersaturação e temperaturas; dados C e C_s em kg de lactose/kg de solução e concentração em % mássica (adaptado de SHI et al., 2006).

2.3.3 – A Metaestabilidade no Processo de Cristalização de Lactose

As condições ideais de operação para a cristalização de lactose podem ser selecionadas por análise dos princípios fundamentais que governam a cristalização da lactose.

Durante o processo de cristalização, as condições em que as diferentes fases ou evoluções podem ocorrer são descritas de acordo com o diagrama de “supersolubilidade” da lactose (HUNZIKER, 1926), que é apresentado na Figura 2.14.

Os fundamentos significativos apresentados na Figura 2.14 são resumidos como:

- i. Nem o crescimento nem a nucleação podem ocorrer na zona subsaturada (NICKERSON, 1974).
- ii. Crescimento do cristal pode ocorrer em ambas as regiões metaestável e lábil (NICKERSON, 1974).

- iii. A nucleação primária pode ocorrer na zona lábil sem adição de partículas (NICKERSON, 1974).
- iv. Dentro de um período de tempo razoável (< 360 h; HERRINGTON, 1934), a cristalização só ocorre na zona metaestável por semeadura com lactose, ou com substâncias que contenham lactose, ou com quaisquer substâncias que sejam isomórficas com a lactose (HUNZIKER, 1926).
- v. Em um processo de cristalização com semeadura, a zona metaestável pode ser ainda classificada com limites superior e inferior metaestáveis, separada pela linha de cristalização forçada definida por HUNZIKER (1926).
 - a. A região superior é a área entre a solubilidade e a linha de cristalização forçada. Nesta região, o crescimento de cristais de semeadura é promovido, enquanto a formação de pequenos núcleos via nucleação secundária é minimizado (HUNZIKER, 1926).
 - b. A zona metaestável inferior é a região entre a cristalização forçada e as linhas de supersolubilidade. Durante o processo de cristalização por resfriamento, a cristalização em massa (formação de grande número de pequenos núcleos de cristalização) é intensificada quando as sementes são adicionadas no limite da linha de cristalização forçada, e resfriamento adicional mantendo o sistema na zona metaestável inferior (HUNZIKER, 1926).

Um processo industrial deve idealmente operar na região metaestável superior, em que o crescimento cristalino é maximizado e o processo de nucleação é minimizado (WONG et al., 2011).

Recentemente, em estudos realizados por Wong et al. (2011), a amplitude da zona metaestável foi refinada, conforme apresentado na Figura 2.15, com linhas de referência adicionais:

- (i) TD representa a temperatura de detecção dos primeiros núcleos (via teste de microscopia), em várias concentrações de soluções de lactose. Por isso, as operações de cristalização semeadas no limite metaestável (ML) superior, definida pela região entre a solubilidade e linhas TD, têm nucleação secundária mínima.
- (ii) As duas linhas de referência adicionais, de 0,5% e 1% do ΔT_r , indicam as temperaturas em diferentes níveis de variação da transmitância (ΔT_r) (teste de espectroscopia) quando a solução de lactose foi resfriada a uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Variações nas transmitâncias (relativas à solução de lactose semeada)

sugerem a presença de um maior número de núcleos na solução e, assim, maior grau de nucleação secundária. O limite metaestável superior, definido pela região entre a solubilidade e as linhas 0,5% ou 1% ΔT_r , tiveram níveis baixos ou médios de nucleação secundária, respectivamente.

Condições de operação industrial para o processo de cristalização de lactose (SHI et al., 2006), também são mostrados na Figura 2.15. A maior parte da operação ocorre no limite de metaestabilidade inferior, entre a cristalização forçada e a linha de supersolubilidade, que caracteriza uma região propensa à nucleação secundária em leitos agitados. Portanto, as condições de operação comerciais resultam na produção de cristais de lactose com uma vasta gama de tamanhos e uma numerosa quantidade de pequenos cristais (SHI et al., 2006).

Em resumo, para um processo de cristalização com sementeira, a região de operação ideal seria a região metaestável superior, a qual é caracterizada pela zona entre a solubilidade e a T_D , linha 0,5% ou 1% ΔT_r , dependendo da tolerância à amplitude da nucleação secundária (WONG et al., 2012).

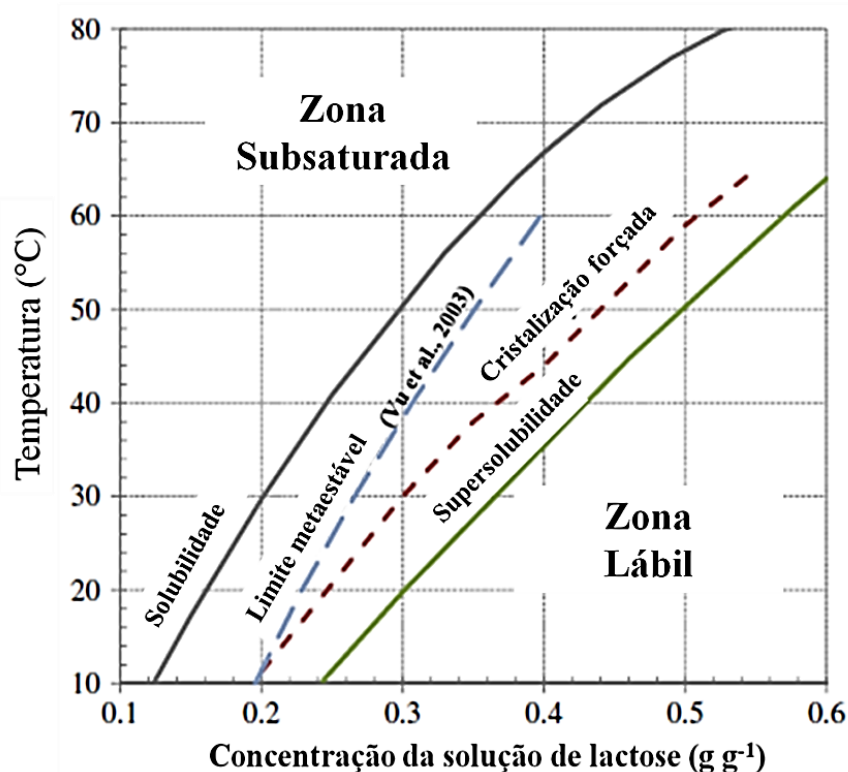


Figura 2.14 – Diagrama de “supersolubilidade” da lactose monoidratada (Adaptado de WONG et al., 2011 a partir de dados de HUNZIKER, 1926 e VU et al., 2003).

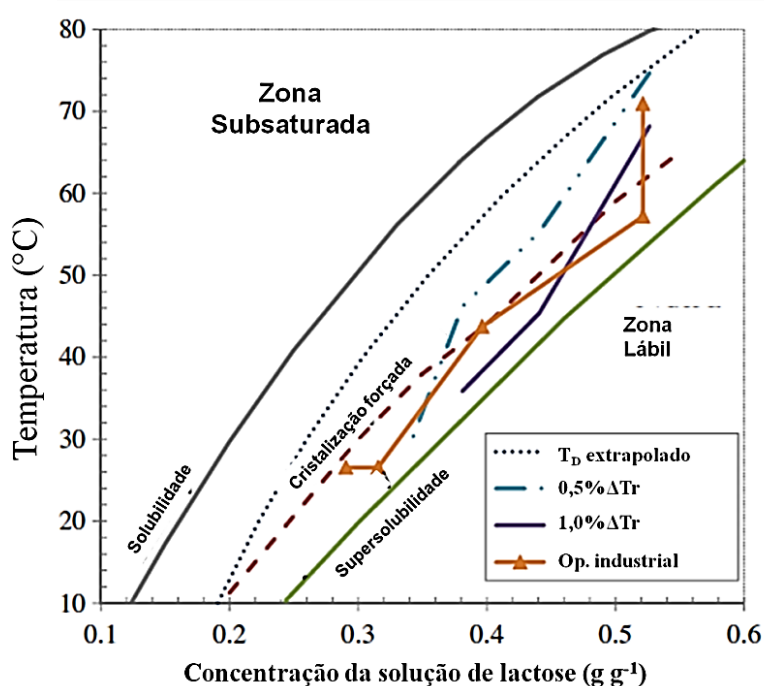


Figura 2.15 – Diagrama de supersolubilidade da lactose (T_D – de detecção do primeiro núcleo; 0,5, 1% ΔT_r – temperaturas de 0,5% e 1% de variação da transmitância em relação à solução de lactose com semeada) (Adaptado de WONG et al., 2011).

2.3.4 – A Nucleação no Processo de Cristalização de Lactose

A nucleação é a mais importante etapa no processo de cristalização, quando os núcleos serão transformados nos futuros cristais produzidos. A taxa de nucleação induzida, ou o número de núcleos inicialmente gerados por massa de solução (100 g de solução) e por unidade de tempo (s), ou seja, # (número de núcleos iniciais/100 g de solução.s, para sistemas operando com concentrações e temperaturas diferentes, são apresentados na Figura 2.16.

Quando os cristais em uma suspensão agitada colidem uns com os outros, com o impulsor ou com as paredes, núcleos gerados pelo contato podem surgir devido a: (i) pequenas porções de cristal desalojado da superfície de contato, ou (ii) rompimento da camada de crescimento hipotética que liberam embriões de tamanho suficiente para a solução supersaturada (SHI et al., 1989).

Para sistemas com a mesma concentração de lactose, a nucleação induzida aumenta com a diminuição da temperatura. O aumento na taxa de nucleação é gradual enquanto a concentração de lactose está em uma faixa inferior, mas se torna notória quando a concentração de lactose é maior que 55%. Nesta região lábil, a nucleação é muito sensível às condições de operação e é dificilmente controlada (SHI et al., 2006).

A nucleação induzida pode ser realizada através de semeadura e/ou atrito com objeto em uma solução altamente supersaturada. No momento de contato das sementes com soluções altamente supersaturadas, há uma intensa formação de finos (10.000.000 núcleos/100g de solução) com tamanho uniforme e, uma vez que os cristais de semeadura iniciam o crescimento, a formação de novos núcleos é limitada. No mesmo instante que os núcleos gerados começam a crescer, o número de cristais no sistema permanece basicamente inalterado, ou seja, simultaneamente há também o crescimento dos cristais (SHI et al., 2006).

A formação de uma grande quantidade de núcleos no início do processo pode ser desencadeada pelo impacto mecânico entre objetos. Geralmente, o número de núcleos produzidos no início do processo é dependente do grau de supersaturação (concentração e temperatura), tamanho cristalino e formato das sementes, área de contato, frequência de contato e duração do contato.

No caso da nucleação por contato, a taxa de nucleação pode ser controlada por meio do ajuste de, ao menos, um parâmetro dentre: tempo de nucleação, área de contato, intensidade de contato e frequência de contato.

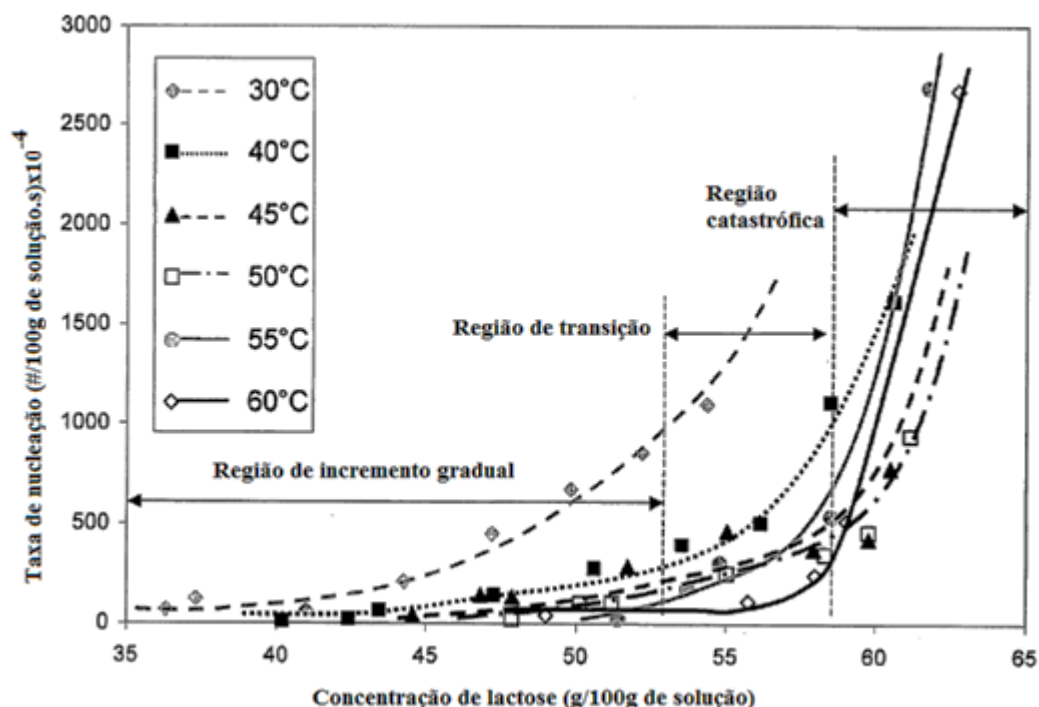


Figura 2.16 – Taxa de nucleação para diferentes concentrações de lactose e temperatura a uma agitação de 500rpm/30s e condições para nucleação induzida semelhantes (adaptado de SHI et al., 2006).

Para o caso de sementeira, a taxa de nucleação pode ser controlada ajustando pelo menos um dos parâmetros: a quantidade mássica de sementes, o tamanho dos cristais de sementeira, o formato dos cristais semeados e outras características superficiais das sementes (SHI et al., 2006).

O impacto entre os cristais e a parede do cristizador pode causar a nucleação secundária e o contato entre os cristais com alta taxa de crescimento pode resultar na agregação. Uma vez que os núcleos iniciais são gerados e começam a crescer rapidamente, a nucleação secundária e a agregação podem ser evitadas por (SHI et al., 2006):

- i. dispersão imediata e uniforme dos núcleos na solução;
- ii. promoção de transição gradual da fase de nucleação induzida para a fase de crescimento cristalino em todas as condições listadas acima;
- iii. suspensão dos núcleos inicialmente formados na solução sem nenhum impacto ou contato após a indução da nucleação .

2.3.5 – A Sementeira no Processo de Cristalização de Lactose

O processo de cristalização é facilitado quando se adiciona de 0,5 a 1,0 % de soro em pó (constituído por pequenas partículas) ao soro que se está trabalhando. Todo o processo de cristalização deve ser controlado para evitar as cristalizações espontâneas que são indesejáveis por formarem cristais grossos e duros, podendo causar sérios problemas mecânicos em bombas, quando nas etapas de separação (ANTUNES; GOMEZ, 1990).

O papel dos cristais de sementeira foi sempre relacionado, primeiramente, em aumentar a taxa de crescimento de cristais, oferecendo maior área de superfície cristalina através da disponibilização direta de uma quantidade relevante de partículas no início do processo e, em segundo lugar, aumentar a taxa de nucleação secundária com a massa de cristais adicional introduzida na suspensão, tendência apresentada na Figura 2.17.

Em face aos resultados apresentados por Mimouni et al. (2009), o tamanho médio de cristais, na presença de sementes, foi claramente menor que o tamanho final dos cristais obtido em lotes sem sementeira, executados sob as mesmas condições de supersaturação inicial e temperatura. Este efeito pode razoavelmente ser atribuído ao grande número adicional de unidades cristalinas introduzidas pela sementeira. A supersaturação disponível foi igualmente distribuída entre os cristais, quando realizada a sementeira da solução, resultando em menor crescimento para um cristal individual quando há grande número de cristais (HARTEL; SHASTRY, 1991).

O número de cristais e a área superficial total dos cristais têm um impacto significativo na taxa de crescimento linear. Usualmente, operando com mesmo grau de supersaturação, um sistema com uma maior quantidade de cristais terá uma menor taxa de crescimento de cristais. Não há uma simples tendência da taxa de crescimento linear relacionada tanto com a temperatura quanto com a concentração de lactose. Contudo, com a combinação de todos os fatores relevantes, um sistema com uma concentração de lactose relativamente alta, com uma concentração ótima de sementes, tem sua máxima taxa de crescimento em temperaturas próximas a 50,0°C (SHI et al., 2006).

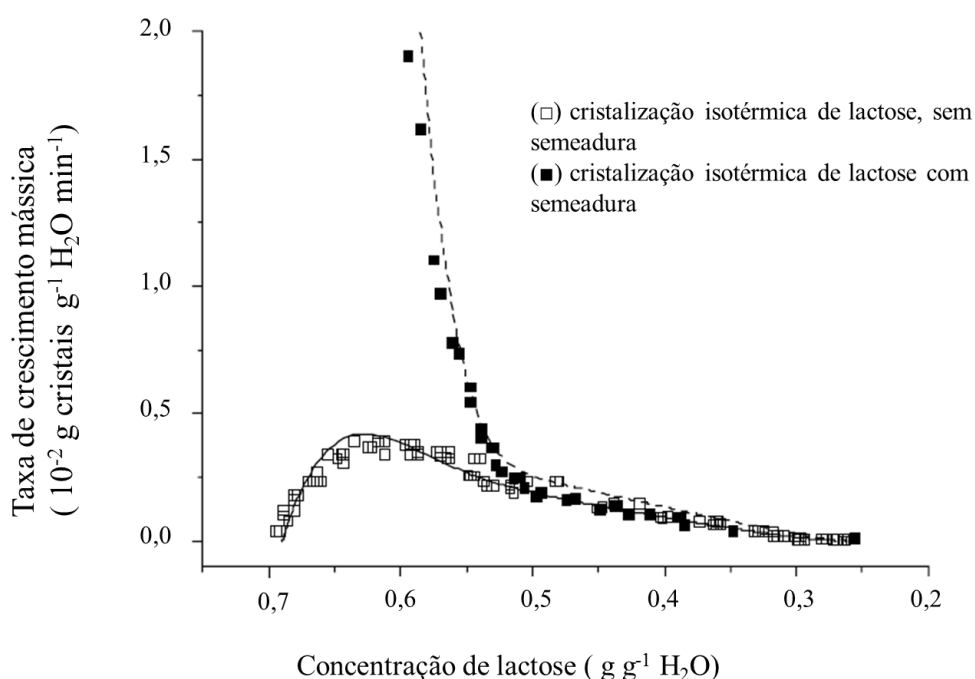


Figura 2.17 – Taxa de crescimento mássica dos cristais em função da concentração de lactose. Dados experimentais a 30°C para: cristalização sem semente: concentração inicial: $0,690 \pm 0,003 \text{ g g}^{-1} \text{ água}$; cristalização com semente: 0,1 g de sementes por gramas de solvente; concentração inicial: $0,690 \pm 0,001 \text{ g g}^{-1} \text{ água}$; tamanho médio inicial das sementes 8,3 μm (adaptado de MIMOUNI et al., 2009).

Um exemplo foi o estudo para a supersaturação de uma solução de alfalactose em equilíbrio de mutarrotação abaixo de 93,5°C, desenvolvido por Visser (1982). Na presença de cristais de semente, a nucleação secundária de lactose ocorre em níveis relativamente baixos de supersaturação (1,6 vezes do limite de solubilidade), em comparação com a nucleação primária (2,1 vezes do limite de solubilidade) (MCLEOD, 2007). Este é o mecanismo dominante em muitos processos de cristalização comercial (JONES, 2002). Para o

refino da lactose, a nucleação induzida / contato tem sido frequentemente reportada como a mais importante e utilizada dentre todos os outros tipos de nucleação secundária (SHI et al., 1989; SHI et al., 2006).

Um produto com grande quantidade de finos associado a uma distribuição ampla de tamanho de partículas (alto desvio) causa agregação cristalina e grande arraste de solução, que dificultam os processos de centrifugação e separação. Isso resulta em baixa qualidade, grande perda de lactose e baixa eficiência de processo. Tudo isso aumenta o consumo de energia, e capital para cristalizadores de grande porte (SHI et al., 2006).

Para a semeadura com cristais de tamanhos e características superficiais controladas, o ajuste da quantidade de sementes pode ser utilizado para controle da nucleação, conforme Figura 2.18, que apresenta a determinação do efeito da quantidade de sementes na distribuição de tamanho de cristais. Os resultados mostram uma maior efetividade na utilização de 0,027 g de sementes/100 g de solução, devido a grande quantidade de produtos cristalinos maiores que 500×10^{-6} m, entre 350 e 500×10^{-6} e pequena presença de finos. Isso indica uma boa distribuição de tamanho de cristais com cristais grandes e uma muito restrita quantidade de finos desenvolvidos a partir da nucleação secundária.

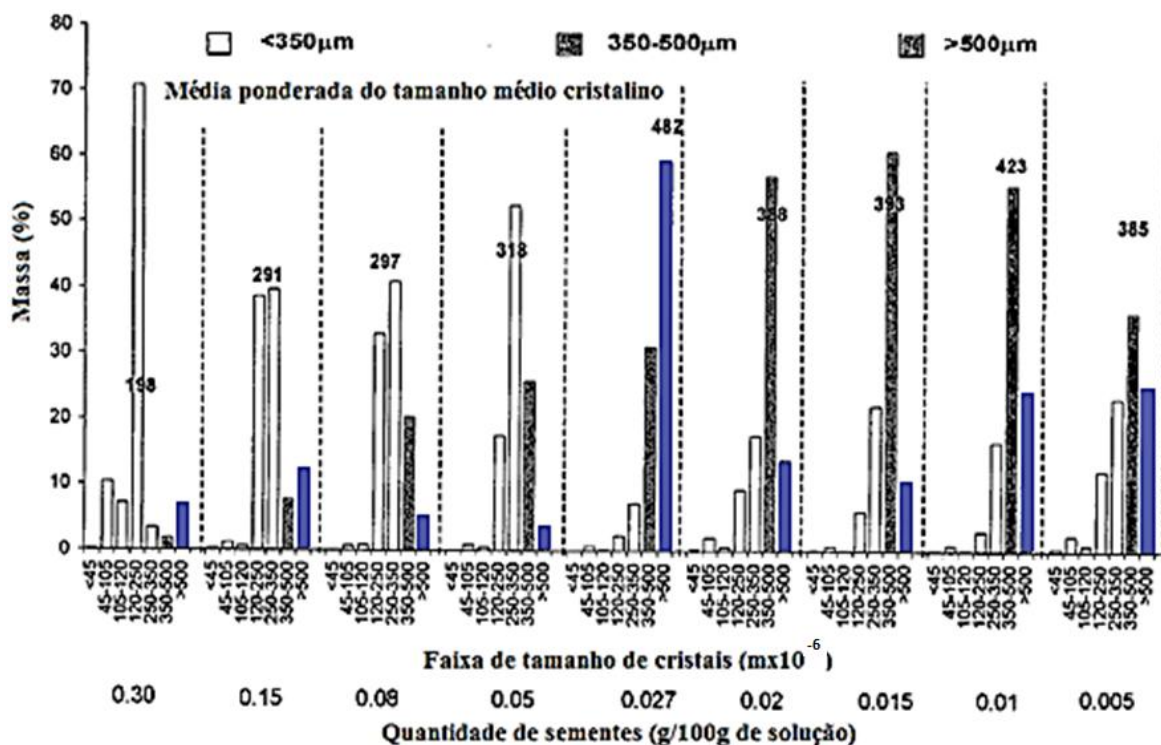


Figura 2.18 – Efeito da quantidade de sementes na distribuição de tamanho de cristais a 50,0°C, em solução 59% (em massa) e tempo de cristalização de 2h (adaptado de SHI et al., 2006).

2.4 – Tanato Quaternário de Amônio

A porcentagem de proteínas presente no soro de leite não permite um bom controle do processo de cristalização e a qualidade do produto cristalino final. Contudo a proteína presente possui alto valor comercial e pode ser recuperada (proteína isolada do soro de leite), assim como outros componentes lácteos. Tecnicamente, o pré-tratamento do soro de leite através da utilização dos processos de ultrafiltração/nano filtração possibilita a remoção da maioria das proteínas em solução, obtendo-se, portanto, a solução permeada rica em lactose (SHI et al., 2006).

A separação das proteínas e gorduras pode ser realizada por diversos procedimentos como precipitação, por membranas, centrifugação e adsorção em que cada processo apresenta suas peculiaridades relativas a custo, valor nutricional das proteínas pós-processo, eficiência na separação e seletividade (CERBULIS; FARRELL, 1975).

A precipitação das proteínas pode ser realizada através de processo térmico ou químico, tendo este último uma utilização muito restrita devido aos resíduos de precipitantes que são mantidos tanto no soro desproteinado quanto no concentrado proteico. Polifosfatos, carboximetilcelulose (CMC), ácido poliacrílico e álcoois são alguns precipitantes químicos que podem, em geral, ser utilizados provocando quase a total remoção das proteínas do soro (HILL et al., 1982).

No processo de separação por membranas, a retenção de alguns componentes e a passagem de outros durante a ultrafiltração resultam numa concentração seletiva. No soro, por exemplo, a água e solutos como lactose, sais solúveis e nitrogênio não proteico permeiam a membrana e são recolhidos numa solução denominada “permeado” ou “ultrafiltrado”. Gordura, proteína e sais insolúveis são retidos e constituem o “retentado” ou “concentrado” (CONDACK, 1993).

No processo de separação por osmose reversa, que opera aplicando-se uma pressão maior que a osmótica sobre a solução mais concentrada, provoca o deslocamento de líquido que escoa pela membrana semipermeável e passa para o meio mais diluído. Este processo é utilizado para separar substâncias solúveis como sais minerais. Denomina-se ultrafiltração o processo pelo qual a membrana fraciona os componentes de um líquido conforme o tamanho de suas moléculas. Consiste em processo que permite a separação e a concentração das proteínas sem que ocorra a desnaturação (CONDACK, 1993).

Nos últimos anos, vários estudos têm sido realizados no sentido da utilização de coagulantes poliméricos alternativos aos coagulantes químicos, visando o melhoramento dos

processos de purificação. Dentre os coagulantes poliméricos, compostos derivados de taninos vegetais têm se mostrado eficientes no tratamento de efluentes e águas destinadas ao consumo humano.

Os taninos pertencem a um grupo de compostos fenólicos provenientes do metabolismo secundário das plantas e são definidos como polímeros fenólicos solúveis em água que precipitam proteínas. Apresentam alto peso molecular (500-3000 Da) e contêm grupos hidroxila-fenólicos em quantidade suficiente para permitir a formação de ligações cruzadas com proteínas.

Taninos são designados como moléculas fenólicas biodegradáveis com capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais (CASTRO-SILVA et al., 2004), sendo eficiente na remoção de partículas presentes em soluções aquosas.

O termo tanino foi o nome dado à infusão de cascas de árvores como o carvalho e o castanheiro, na qual as peles dos animais eram tratadas para a obtenção de couros maleáveis e de grande durabilidade. Os taninos foram inicialmente identificados pelo seu sabor adstringente e pela sua capacidade de precipitar proteínas solúveis. São encontrados em muitas plantas usadas pelo homem na forma de ervas medicinais como agente anticarcinogênico, anti-inflamatórios e cicatrizantes (MONTEIRO et al., 2005; LIMA et al., 2006), na alimentação tem sido usado como estabilizante (LUCIANO et al., 2009), na fabricação de bebidas provém das plantas como no chá verde (LU et al., 2008) e principalmente no vinho de uva (COSME et al., 2009; SANZ et al., 2008).

Nas plantas, os taninos podem ser encontrados em raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira. Eles contribuem para o sabor adstringente em comidas e bebidas, como aquele sentido ao consumir vinhos tintos, chás e frutas verdes. Alguns investigadores provaram que os taninos servem para proteger as plantas contra os herbívoros e doenças patogênicas (BERNAYS et al., 1989; HARBONE et al., 1991; AGOSTINI- COSTA et al., 2003).

Ainda hoje, a palavra “tanino” é usada como um termo técnico que não se refere a uma estrutura química específica, pertencendo a grupos de compostos poli-hidroxido fenólicos diferentes. Estes se encontram misturados e são constituídos por polifenóis simples, carboidratos, aminoácidos e gomas hidroxidolodais (CAMARGO, 2003).

Uma definição mais precisa e muito empregada para os taninos foi dada por Haslam (1989), segundo o qual o termo designa os metabólitos secundários de natureza polifenólica extraídos de plantas, taninos vegetais, que foram classificados em dois grupos: as proantocianidinas, que são os taninos condensados, responsáveis pelas características

normalmente atribuídas a estas substâncias, como adstringência, precipitação de proteínas, e outras; e os taninos hidrolisáveis, que são ésteres do ácido gálico e seus dímeros (ácido digálico ou hexaidroxifênico e elágico) com monossacarídeos, principalmente a glicose.

O conteúdo de taninos nas plantas pode variar de acordo com as condições climáticas e geográficas, podem apresentar uma composição química variada, sendo, muitas vezes, pouco conhecida. Na forma não oxidada, os taninos reagem com proteínas através de pontes de hidrogênio ou ligações hidrofóbicas. Quando não oxidados, os taninos se transformam em quinonas, as quais formam ligações covalentes com alguns grupos funcionais das proteínas, principalmente os grupos sulfídricos da cisteína e w-amino da lisina.

Algumas madeiras apresentam teor de polifenóis acima de 35% como o cerne do Quebracho, a casca de Acácia Negra e espécies provenientes de manguezal também possuem altos teores de polifenóis. Apresentam a propriedade de transformar a pele de animais em couro, produção de plásticos, anticorrosivos, cola e flocculantes, podendo ser usados nas indústrias de curtimento, anticorrosivos, flocculantes, bebidas e plásticos.

Os polímeros extraídos da madeira são derivados da lignina e taninos condensados, que se obtêm pela destilação seca ou pirólise (decomposição química dos materiais orgânicos por calor, em baixa pressão, com pouco oxigênio, formando compostos orgânicos principalmente aromáticos), gás metano e óxidos de carbono, e águas amoniacais (MARTINEZ, 1996).

Os taninos são constituídos de misturas de fenóis simples, tais como o pirogalol e ácido elágico, e também ésteres do ácido gálico ou digálico com açúcares, como a glicose. Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas. A unidade básica estrutural desse tipo de tanino é um polioliol, usualmente D-glucose, com seus grupos hidroxilas esterificados pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo hexa-dihidroxifênico (elagitaninos). A Figura 2.19 mostra a estrutura química do ácido tânico (NAKAMURA et al., 2003).

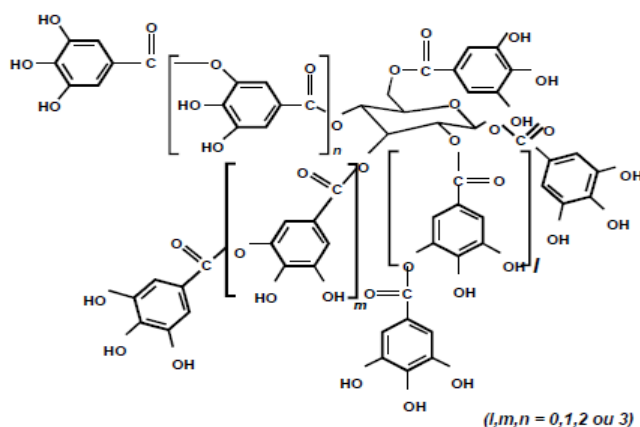


Figura 2.19 – Estrutura química do tanino hidrolisável (NAKAMURA et al., 2003).

Em sistemas de tratamento de água, são convencionalmente empregados coagulantes inorgânicos, de origem química, constituídos de sais de ferro e alumínio, como o fosfato de alumínio, o sulfato férrico e o cloreto férrico. Estes coagulantes são efetivos na remoção de uma grande variedade de impurezas, incluindo partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas. O sulfato de alumínio, em particular, vem sendo utilizado há mais de 100 anos em todo o mundo e em diferentes conceitos de sistema de tratamento, visando à remoção de materiais particulados, coloidais e substâncias orgânicas via coagulação química. Todavia, o uso extensivo do sulfato de alumínio tem sido discutido devido à presença de alumínio na suspensão tratada, ao final do processo, muitas vezes em concentrações elevadas, o que dificulta a disposição final (HASLAM, 1989).

O tanino atua em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo esse processo responsável pela formação dos flocos e consequente sedimentação (Figura 2.20). Dentre suas propriedades, o tanino não altera o pH da solução tratada, uma vez que não consome a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 8,0 (MARTINEZ, 1996; MARTINEZ, 1997).

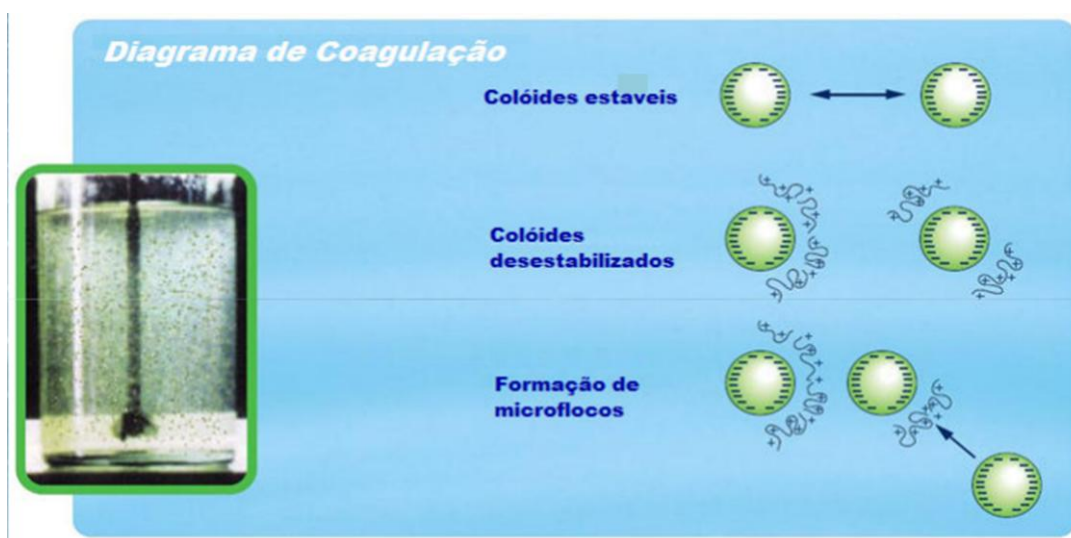


Figura 2.20 – Sistema esquemático da atuação do coagulante a base de tanino em sistemas coloidais (TANAC, 2014).

Embora o Brasil seja o país com maior concentração de árvores tanantes do mundo (SILVA, 1999), ainda poucas empresas são conhecidas por utilizarem taninos na fabricação de produtos voltados para o tratamento de água potável e efluentes.

Silva (1999) atribui como vantagem ao uso de taninos vegetais, o fato de serem moléculas biodegradáveis e, portanto, destruídas no próprio tratamento, não persistindo no

resíduo gerado. Richter; Azevedo (1995) indicam que o resíduo formado pelo uso de coagulantes poliméricos é relativamente mais denso e fácil de ser desidratado, facilitando assim a sua disposição e manuseio.

A indústria moderna utiliza os taninos na curtição de peles há mais de trinta anos, e a cada dia é descoberta uma nova utilidade, como é o caso do floculante, para tratamento de água e esgoto (MARTINEZ, 1996; PELLINI, 1995 e HEREDIA; MARTIN, 2009), resina de taninos para substituir adesivos sintéticos (GONÇALVES et al., 2008) e a influência na correção e fertilidade do solo na presença de tanino condensado (TIEMANN et al., 2008).

2.5 – Vibração Aplicada à Cristalização

A mistura de fluidos durante o processo de cristalização é também importante em todos os aspectos das propriedades de transporte, seja quantidade de movimento, energia ou massa. Alguns aspectos relacionados ao transporte de momento incluem a homogeneidade da suspensão de cristais, nucleação secundária devido ao impacto ou agitação (WONG et al., 2011), danos aos cristais por cisalhamento, e o impacto sobre a formação de aglomerados/separação (TUNG et al., 2009). No transporte de energia, a mistura de fluidos afeta a taxa de transferência de calor através da parede do cristalizador. Em termos do transporte de massa, a mistura adequada da solução em nível molecular é necessária para operar com uma supersaturação uniforme ou para promover a cristalização (TUNG et al., 2009).

A vibração é um mecanismo que auxilia no transporte de soluto na etapa da cristalização controlada pela transferência de massa. Consequentemente, o estado de mistura em um dado cristalizador é um fator importante no controle da uniformidade de tamanho de cristais, além de manter os cristais em contato com a solução durante o processo. Uma boa condição de mistura auxilia uma distribuição uniforme da supersaturação no cristalizador e evita uma espontânea e excessiva nucleação (KLUG, 1993).

Fedyushkin et al. (2005), utilizando um sistema de vibração composto por um disco submerso em solução, que realizava vibrações verticais de pequena amplitude, avaliou a influência da vibração no sistema de cristalização. Os resultados foram obtidos através de um método gráfico de sombra a laser. Estes mostraram que a vibração diminuiu consideravelmente a espessura das camadas limite da interface sólido-líquido, o que significa que esta pode modificar os gradientes de temperatura e concentração e a taxa de crescimento

do cristal, sendo uma simples e efetiva ferramenta para melhorar as condições de crescimento de cristais e a qualidade do produto final.

A utilização de um impulsor em um cristalizador, na maioria das vezes, resulta numa distribuição de tamanho de cristais menor, porém, com maior uniformidade, pureza e tempos de operação relativamente menores (MULLIN, 1988).

O atrito entre os cristais e as superfícies dos equipamentos ocorre devido à intensidade de agitação, do qual se pode atribuir a quebra dos cristais e a formação de pequenos núcleos, o que torna necessário o controle da geração de partículas no processo (BISCANS et al., 1996).

Em um estudo realizado por Sha; Palosaari (2000), que visava à análise da influência do grau de agitação na distribuição de tamanho de cristais do produto, utilizando um cristalizador contínuo agitado por uma paleta rotativa, foi observado que, em intensidades menores de mistura, a distribuição de tamanho de partículas tornou-se mais ampla. Conforme é mostrado na Figura 2.21, o tamanho dominante decresce com o aumento da intensidade de agitação, porém há uma diminuição na faixa de cristais (diminuição de desvio), o que reflete em uma maior uniformidade no tamanho de cristais final.

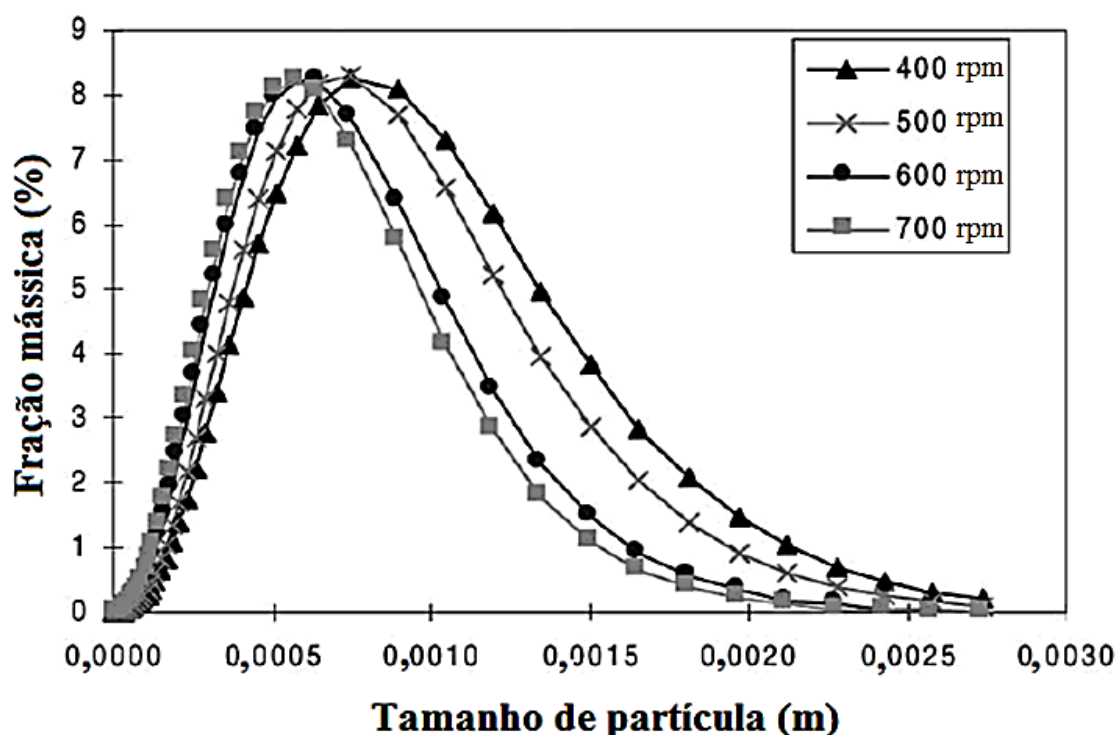


Figura 2.21 – Variação da distribuição de tamanho de cristais com a intensidade de agitação (rpm) e com a amostragem fixa na porção central do equipamento ($L=0,5$) (adaptado de SHA; PALOSAARI, 2000).

O valor do adimensional de vibração (Γ), definido na seção 3.3, consta de um parâmetro para caracterização do efeito da vibração sobre o comportamento dinâmico de um leito submetido à ação de forças vibracionais. Para um mesmo valor do adimensional de vibração, são possíveis várias combinações entre amplitude e frequência, o que dificulta a obtenção de comportamentos fluidodinâmicos semelhantes para um mesmo valor do adimensional de vibração. Desta forma, a utilização do adimensional de vibração como um parâmetro universal deve estar anexada aos valores da amplitude ou da frequência de vibração para melhor caracterização do efeito vibracional sobre o comportamento fluidodinâmico do leito (SFREDO, 2006).

Em um leito vibrado bifásico, como é o caso de um sistema sólido - líquido em que se desenvolve a cristalização, o agente excitador externo pode transferir energia vibracional diretamente às partículas ou, então, à fase líquida, que posteriormente será repassada às partículas sólidas pelo efeito da força de arrasto. Isto garante o escoamento de partículas. Leitos em fase líquida podem fluidizar sob condições de $\Gamma < 1$, ou seja, sob condições mais brandas que sistemas sólido-líquido (PEREIRA, 1997).

Relativo ao processo de cristalização, não se têm informações da utilização de equipamentos industriais que utilizem a vibração como agente excitador, sendo dominante a utilização de cristalizadores de circulação forçada e cristalizadores agitados (MALAGONI, 2010).

De acordo com Bouron; Bouron (1962), o uso da vibração, além de auxiliar na troca de calor e massa na superfície dos cristais, ocasionando o crescimento destes, amortece o impacto entre cristal-cristal, assim como o impacto cristal-parede do equipamento. Assim, podem-se utilizar maiores graus de agitação do magma, ocasionando maior taxa de crescimento das partículas.

Bessa (2001) estudou a influência do tipo de agitação na cristalização de ácido cítrico em batelada, em que foram utilizados dois cristalizadores, sendo o primeiro com agitação por paleta rotativa e o segundo por discos vibrados. A unidade experimental relativa ao cristizador com discos vibrados, apresentada na Figura 2.22, foi constituída de um cristizador de aço inoxidável, com uma seção cilíndrica seguida de uma seção tronco-cônica, um sistema de vibração e um banho termostatizado. A outra unidade constava de um béquer de vidro, de um sistema de agitação por paleta rotativa e de um banho termostatizado.

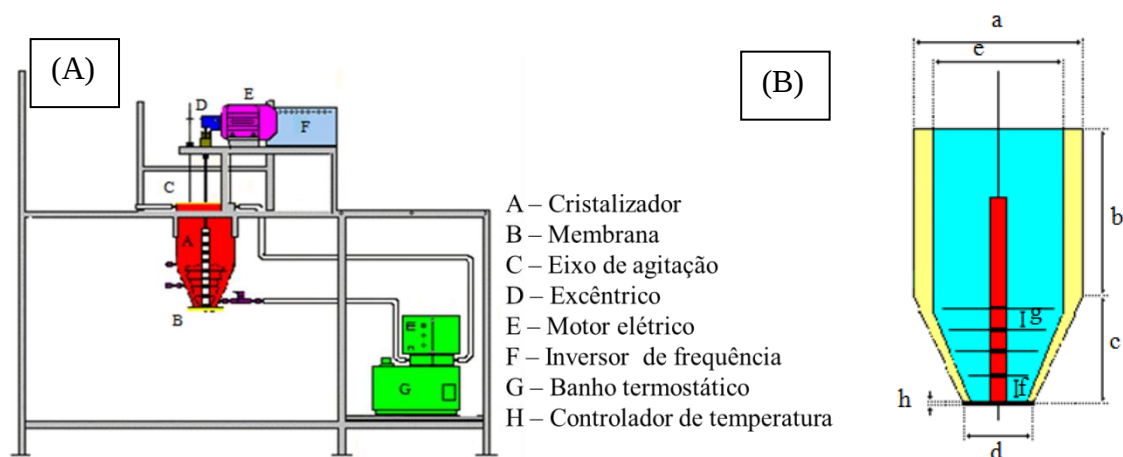


Figura 2.22 – Diagrama esquemático da unidade de cristalização (A) e cristalizador com discos vibrados (B) (BESSA, 2001).

O crescimento cristalino nas diferentes unidades experimentais do estudo de BESSA (2001) está descrito na Figura 2.23, na qual foram comparadas as curvas de crescimento dos cristais ao utilizar os cristalizadores com agitação e com vibração.

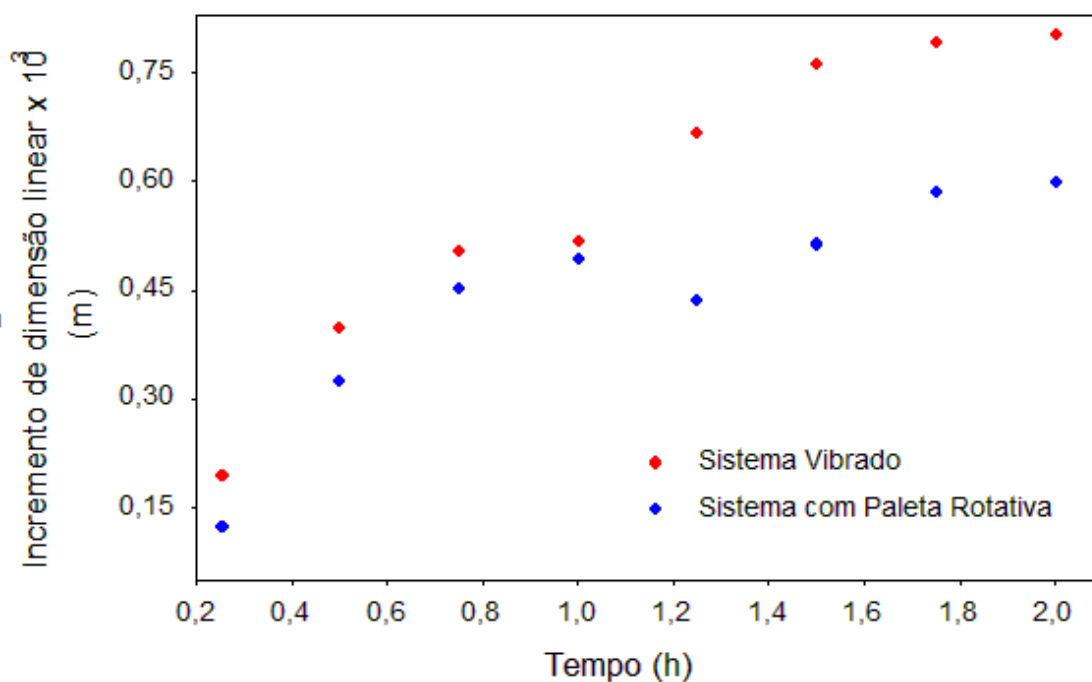


Figura 2.23 – Incremento de dimensão linear em função do tempo de cristalização para os dois cristalizadores (BESSA, 2001).

A análise da Figura 2.23 mostra que os cristais tiveram maior crescimento no sistema vibrado do que naquele com agitação com paleta rotativa, nas mesmas condições de operação. Após 1 hora de operação, observa-se um menor crescimento no cristizador com paletas rotativas, em relação ao cristizador com discos vibrados. Isto se deve aos cristais, devido ao peso, se deslocarem preferencialmente para o fundo, no cristizador com paleta rotativa. Assim, a agitação insuficiente dessa parte do equipamento provoca menor renovação de solução na superfície dos cristais. Tal fato não ocorre, no entanto, no cristizador com discos vibrados, pois agitação da solução foi suficiente para manter os cristais em suspensão durante o processo (BESSA, 2001).

Além disso, ao utilizar a vibração pôde-se operar com maior frequência de excitação, com 385 rpm, sem ocorrer quebra dos cristais. Já o cristizador agitado com paleta rotativa, a frequência foi de 250 rpm (BESSA, 2001).

Em um estudo realizado por Pereira (1997), foi avaliado o desempenho de um cristizador constituído de um vaso de aço inoxidável encamisado contendo um eixo vertical com discos perfurados acoplados. O escoamento da solução contendo cristais dispersos foi promovido unicamente pela força vibracional com que o sistema foi excitado. Segundo Pereira (1997), operação do cristizador sob condições de Γ variando de 0,8 a 1,1, propiciou um nível de agitação do leito de cristais em solução de sacarose tal que a taxa de crescimento dos cristais, controlada pela etapa difusional na região de temperatura utilizada (69 °C), atingiu aproximadamente o valor de $0,50 \cdot 10^{-3} \text{ m.h}^{-1}$ no início da operação. A intensidade vibracional, além de promover a suspensão e o escoamento dos cristais no leito, tem fundamental influência no grau de mistura instituído. Observou-se ainda que, na faixa de operação acima citada, a cristalização ocorreu sob condições suaves, ou seja, não se quantificou a fragmentação de partículas presentes em solução.

Malagoni (2010) estudou o processo de cristalização do ácido cítrico em um cristizador com um formato troncocônico, construído em aço inoxidável e encamisado, com um sistema de vibração constituído por dois discos perfurados, utilizando pequena população de sementes. A Figura 2.24 apresenta o esquema da unidade experimental utilizada.

No estudo de Malagoni (2010), avaliaram-se as variáveis independentes: número adimensional de vibração, supersaturação e população de sementes, usando um planejamento composto central (PCC) e processando ácido cítrico comercial. Nos ensaios preliminares com o ácido cítrico comercial, determinou-se o ponto de máxima produção de ácido através de uma otimização. A cinética de crescimento dos cristais foi estudada usando a condição otimizada de intensidade de vibração, supersaturação e número de sementes.

Verificou-se o comportamento da variável resposta (a relação massa de cristais por massa de sementes), a dimensão característica e a massa dos cristais em função do tempo de cristalização. Para um tempo de cristalização de 2 h, a massa dos cristais aumentou 157,1% e a dimensão característica aumentou aproximadamente 42,3%, que são parâmetros comparativos no estudo da produtividade na cristalização de ácido cítrico (MALAGONI, 2010).

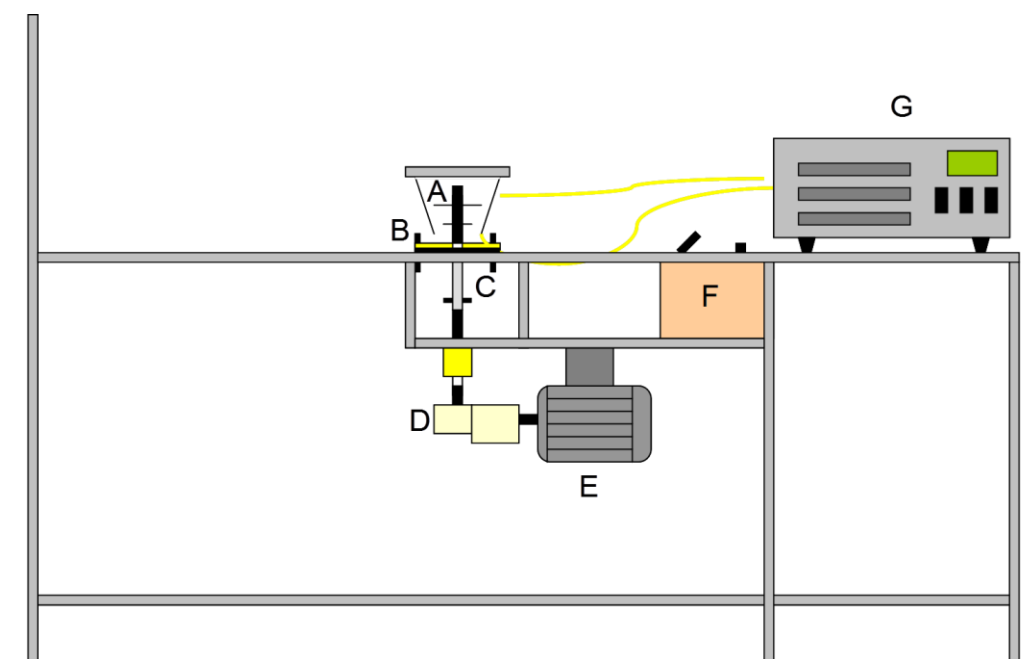


Figura 2.24 – Diagrama esquemático da unidade experimental MALAGONI (2010): A – cristalizador; B – membrana de borracha sintética; C – eixo vibratório; D – excêntrico; E – motor elétrico; F – variador eletrônico de frequência; G – banho termostatzado.

Teixeira et al. (2012a) estudaram o processo de cristalização de ácido cítrico em um cristalizador do tipo batelada encamisado, com agitação por vibração, para uma grande quantidade de sementes (100.000 sementes = 6.832×10^{-2} kg) em $2,8 \times 10^{-4}$ m³. Através de um planejamento composto central foi avaliado que as variáveis significativas do processo foram supersaturação, grau de agitação e tempo de processo.

As superfícies de resposta do planejamento mostraram uma influência significativa da supersaturação e da agitação no tamanho de cristais, principalmente em baixos níveis de agitação e tempos de cristalização moderados, onde a transferência de massa é induzida por agitação. O grau de agitação implicou em respostas significativas quanto ao aumento de massa, em que o aumento da vibração causou maior rendimento (diminuição da camada

limite), apresentando um efeito oposto em níveis elevados de supersaturação (TEIXEIRA et al., 2012a).

A análise de produtos de superfície de cristal apresentou danos visíveis nas bordas de cristais, causada principalmente por cisalhamento entre os cristais, com as paredes do equipamento ou por colisões, fatores que indicam suscetibilidade à ocorrência de nucleação secundária no leito vibrado de cristalização, que é muito comum em processos industriais, conforme apresenta a Figura 2.25 (TEIXEIRA et al., 2012a).

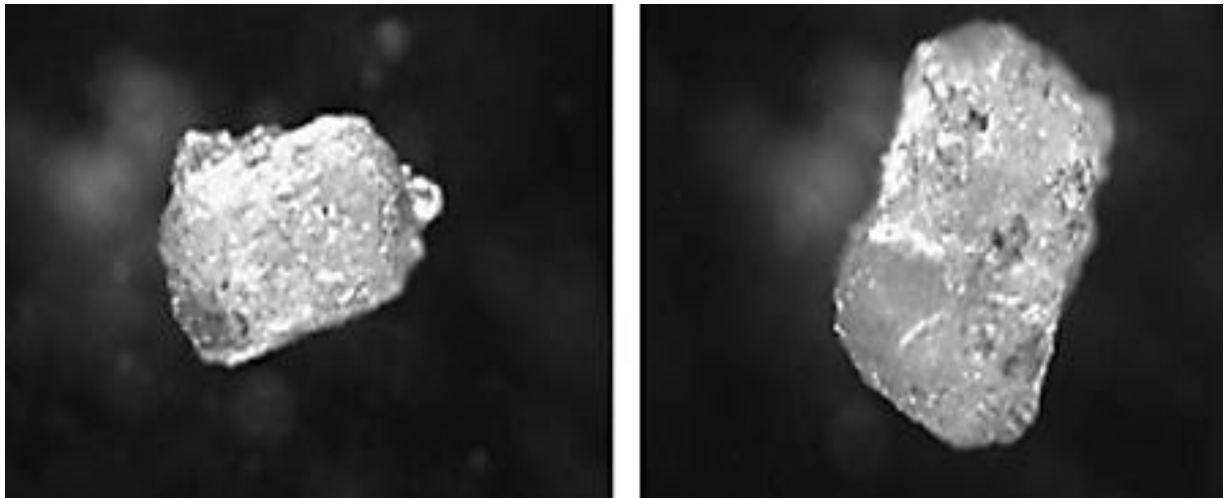


Figura 2.25 – Capturas dos cristais de ácido cítrico em processo de cristalização por vibração (adaptado de TEIXEIRA et al., 2012a).

Teixeira et al. (2012b) avaliaram em seu estudo a simulação de cristalizadores em série, utilizando os parâmetros do estado otimizado, mantendo a massa semeada em cada procedimento, com o diâmetro médio de Sauter final aproximado dos testes na condição anterior. O processo em série apresenta decréscimo no rendimento durante as etapas do processo, que pode ser creditado ao decréscimo do número de sementes usadas, a fim de evitar problemas de fluidização no leito. Portanto, para os processos em múltiplos estágios, as dimensões dos cristalizadores precisam ser aumentadas para manter o número de sementes recomendado. Observou-se menor aumento no tamanho dos cristais, que pode ser devido à diminuição da área de superfície para a integração de soluto disponível e a quantidade de soluto necessária para um pequeno aumento na dimensão média dos cristais é maior quando as sementes utilizadas têm grande dimensão média.

Quintino (2014) estudou o processo de cristalização da sacarose em leito vibrado operando com número elevado de sementes, mediante as respostas de produtividade

percentual de cristais produzidos e do diâmetro médio de Sauter. No processo de cristalização, utilizou-se como sementes cristais de sacarose retidos em peneira de abertura Tyler 20 (0,841mm). Os resultados obtidos em testes realizados em triplicata foram de 163,12 % para produtividade e 1,481 mm para o tamanho médio do cristal, utilizando uma condição que maximizava as respostas. Nesta condição, foi estudado o crescimento dos cristais durante o processo de cristalização com metodologia semelhante à utilizada em Pereira (1997), onde os resultados alcançados demonstraram-se superiores aos reportados. Comparando as condições operacionais, a diferença entre os valores sugere que esta variação foi proporcionada pela alta população de sementes utilizada e pela determinação da condição operacional de resposta máxima mediante o tratamento estatístico.

Foram descritos neste capítulo os conceitos teóricos aplicados a relacionados à operação de cristalização, soro de queijo, lactose e tanato quaternário de amônio.

No capítulo que segue serão apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo e as discussões pertinentes ao assunto.

CAPÍTULO III – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo efetua-se a descrição dos materiais utilizados nos testes preliminares, do preparo de sementes, dos testes de cristalização, testes de purificação, testes de cristalização com soro e ensaios relacionados à otimização, assim como os métodos procedimentais e aplicados para o tratamento dos resultados.

3.1 – Testes Preliminares

Os testes preliminares foram realizados com o intuito de selecionar parâmetros a serem utilizados no processo de cristalização de lactose.

Inicialmente, foram realizados experimentos preliminares a fim de encontrar a quantidade de sementes, sendo que o trabalho visava à operação em fase densa, ou seja, com número elevado de cristais presentes em solução.

Nos testes foi utilizada uma unidade experimental de cristalização, para que os resultados fossem similares em relação aos experimentos de cristalização posteriores.

Uma solução foi preparada com lactose comercial moída (Granulac 200 – marca MEGGLE), na condição de saturação à temperatura de 50,0°C (temperatura de operação), para evitar o crescimento dos cristais no estudo da dinâmica do leite. Para o preparo, a mistura foi aquecida à temperatura de 74°C para possibilitar a total dissolução dos sólidos, sendo posteriormente resfriada lentamente até a temperatura de operação. Os cristais de lactose comercial utilizados como sementes foram inseridos lentamente na solução, já com o sistema de agitação acionado, sendo verificado até que ponto a suspensão, formada com quantidades diferentes de sementes, apresentou escoamento uniforme e movimentação macroscópica dos cristais.

3.2 – Unidade Experimental de Cristalização

Para o estudo do processo de cristalização de lactose em leite vibrado, foi utilizada uma unidade experimental, com possibilidade de transferir vibração internamente ao leite de cristalização, conforme ilustra Figura 3.1.

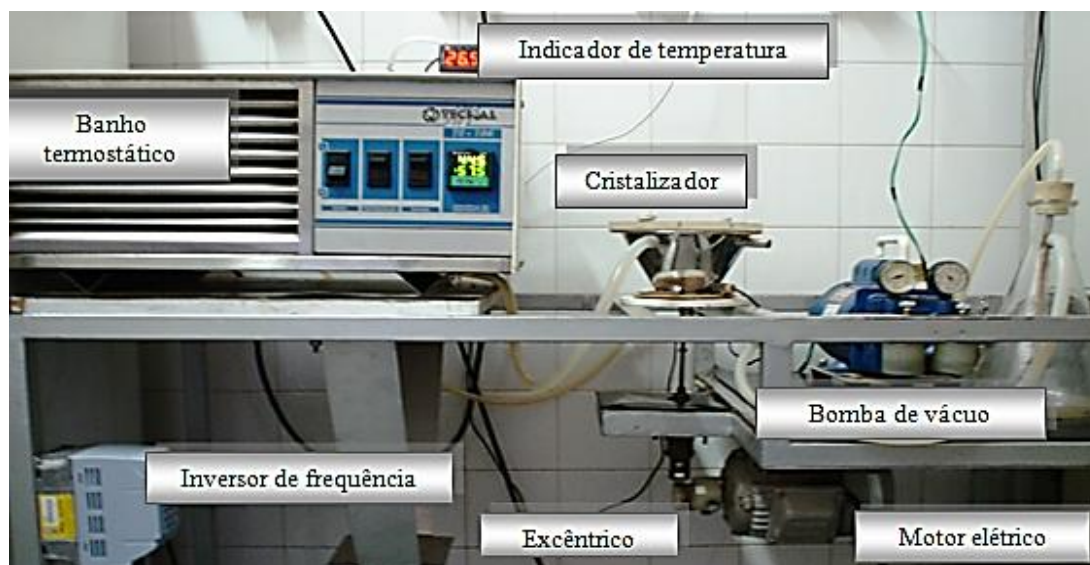


Figura 3.1 – Unidade experimental de cristalização.

A unidade experimental foi composta de um cristalizador troncocônico encamisado de aço inoxidável, com seção cônica com angulação de 65° com a horizontal, cujas dimensões completas seguem no Apêndice A.

A vedação inferior (cristalizador) é formada por uma membrana polimérica flexível, em borracha sintética com espessura de $3,2 \times 10^{-3}$ m, apropriada para processamento de alimentos e resistente a temperaturas moderadas. O sistema de vibração foi confeccionado por uma haste central oscilatória contendo discos perfurados que, em conjunto com o excêntrico, foi responsável pela transmissão da energia mecânica gerada pelo motor de corrente alternada, marca WAG, com potência de 0,75 CV, para o interior do leito, gerando assim o movimento oscilatório/vibracional. A Figura 3.2 apresenta o esquema de algumas vistas do cristalizador mostrando detalhes de construção.

A haste central foi alocada longitudinalmente e no centro da membrana, sendo a vedação do sistema realizada por duas arruelas, uma na parte interna do leito e outra na parte externa, que pressionavam a membrana por rosqueamento sob pressão (Figura 3.3). A região flexível da membrana constituiu apenas da seção anular compreendida entre a parede inferior do cristalizador e um disco de alumínio fixado na base da haste central. O motor foi conectado a um inversor de frequência (WAG, CFW-08), que controlou a intensidade de rotação do motor e, conseqüentemente, a frequência de vibração do sistema. A regulação da temperatura no cristalizador foi realizada com uso de água de circulação em escoamento, proveniente de um banho termostatizado da marca TECNAL, modelo TE-184, interligado por duas

mangueiras de material polimérico de 8×10^{-3} m de diâmetro interno e 12×10^{-3} m de diâmetro externo, com 2 m de comprimento cada.

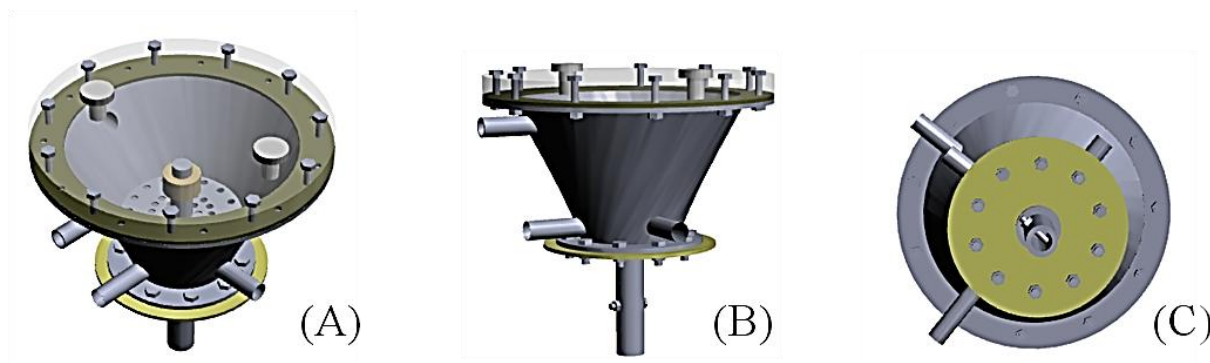


Figura 3.2 – Vistas esquemáticas do cristalizador leito vibrado: (A) tampa superior de acrílico com orifícios de inspeção para adição de sementes e retirada de amostras; (B) pontos de acesso lateral para inserção do termopar e controle da temperatura do cristalizador; (C) membrana polimérica de borracha sintética que mantém o material processado no interior do vaso e transmite quantidade de movimento para a suspensão em suas imediações.

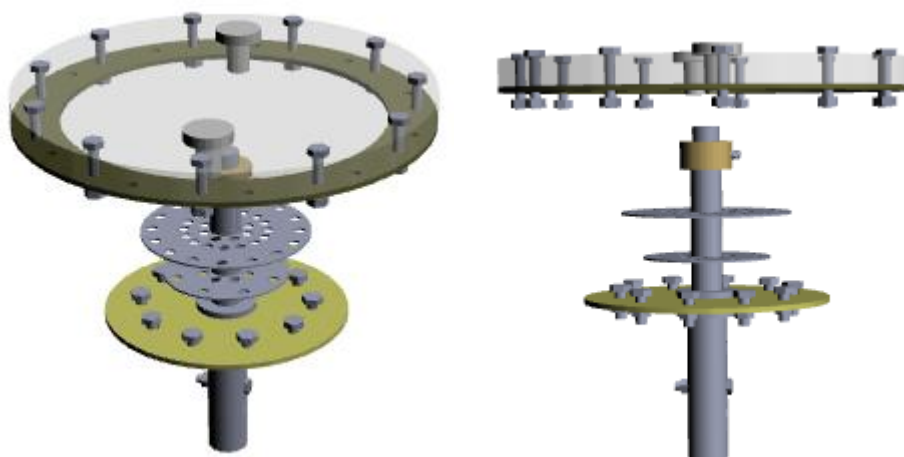


Figura 3.3 – Esquema de posicionamento do eixo de agitação no cristalizador leito vibrado.

A energia foi transmitida para a solução através de dois discos perfurados de 1,17 mm de espessura, e diâmetros de 60 e 80 mm, fixados na haste central oscilatória. O espaçamento entre os discos, entre o disco inferior e a membrana de vedação e entre o disco superior e uma presilha superior, foram conferidos com o auxílio de três anéis de alumínio com comprimentos 20 mm, 20 mm e 15 mm, respectivamente. O disco maior foi confeccionado

com três fileiras de orifícios totalizando 40 orifícios e o de menor diâmetro possuía duas fileiras contendo 8 orifícios. O diâmetro dos orifícios foi de 5 mm. A Figura 3.4 apresenta o sistema de agitação que foi posicionado no interior do cristalizador.

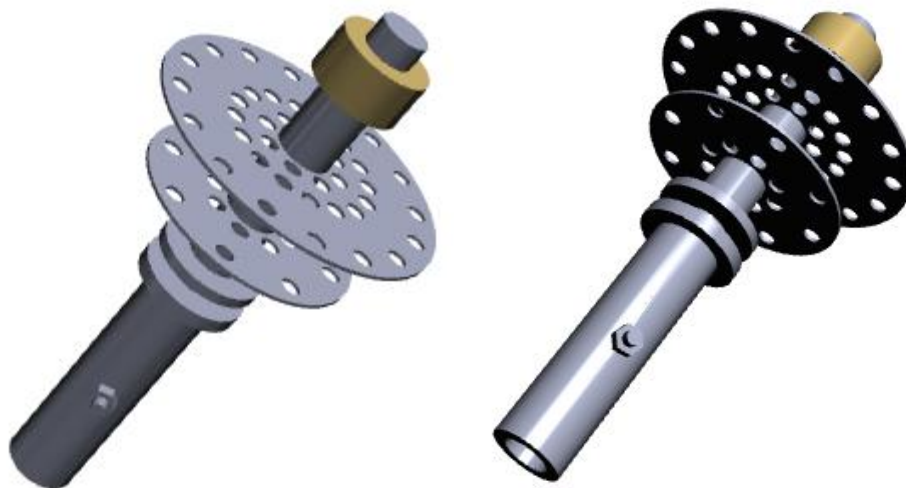


Figura 3.4 - Sistema de agitação interno do cristalizador.

O mecanismo de vibração foi constituído por um excêntrico acionado por um motor elétrico (Figura 3.5) e constituído por um eixo que possuía uma mola interna e um sistema de acoplamento finalizando com um rolamento na sua base, de forma que o sistema sempre operasse com o rolamento aderido ao excêntrico (com ausência de folgas). A excentricidade desse componente determina a amplitude de vibração de operação. O excêntrico foi confeccionado em PVC (Policloreto de Vinila), com dimensões apresentadas no Apêndice A.

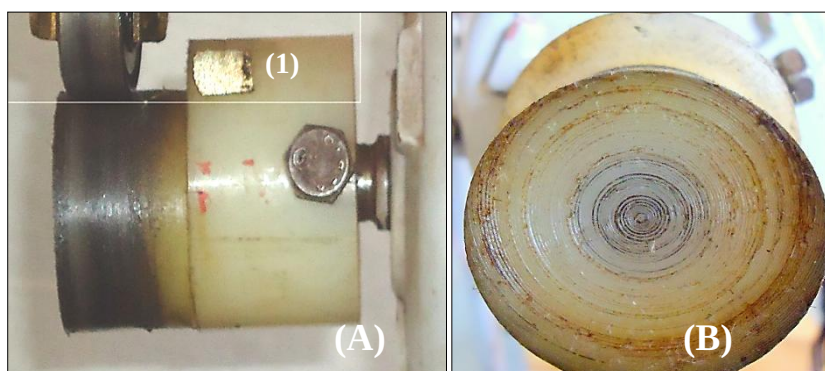


Figura 3.5 – Excêntrico: (A) vista frontal; (B) vista lateral.

3.3 – Amplitude e Frequência de Vibração

A amplitude de vibração foi quantificada medindo o movimento vertical do eixo, realizado com o auxílio de um paquímetro digital da marca Starrett, nº 727, para medir o movimento do eixo vibratório, desde o repouso até a condição de máximo deslocamento vertical. Determinou-se que a amplitude de vibração (A_{ex}) utilizada em todos os ensaios de cristalização em leite vibrado neste estudo foi de $4,855 \times 10^{-3}$ m.

A frequência de vibração foi quantificada com o uso de um tacômetro da marca Shimpco, modelo DT-205B, com faixa de leitura de 6–30.000 rpm que usa uma fita refletiva afixada no suporte do excêntrico. O tacômetro foi posicionado horizontalmente ao excêntrico e a uma distância média de 3×10^{-2} m. Este incidiu um feixe de luz sobre a superfície, sendo posteriormente captada por sensor fototransistor.

A frequência angular de vibração (ω_{ex}) foi calculada usando a Equação (3.1).

$$\omega_{ex} = r \frac{2\pi}{60} \quad (3.1)$$

em que ω_{ex} representa a frequência angular de vibração em $1.s^{-1}$ e r representa a velocidade do excêntrico quantificada pelo tacômetro em rotações por minuto (rpm).

Para avaliação do grau de agitação, a nomenclatura proposta por Pakowski et al., (1984) representa a forma mais abrangente, sendo baseada no valor do número do adimensional de vibração, Γ , definido através da Equação (3.2), em que A_{ex} e ω_{ex} são, respectivamente, a amplitude e a frequência angular do agente excitador externo que promove a vibração do leite, e g representa a aceleração da gravidade local.

$$\Gamma = \frac{A_{ex} \omega_{ex}^2}{g} \quad (3.2)$$

3.4 - Solubilidade da Alfalactose Monoidratada em Água

Os dados de solubilidade da alfalactose monoidratada em água de Mullin (2001), apresentados na Tabela 3.1, foram ajustados em um polinômio de 3º grau, utilizando o programa Statistica e o método *Quase - Newton*, a fim de interpolar dados de solubilidade da lactose monoidratada em água, a uma temperatura intermediária às apresentadas.

Tabela 3.1 – Dados de solubilidade da alfalactose monoidratada em água (MULLIN, 2001).

T^* (°C)	0	10	20	30	40	60	80	100
C^* (kg/100kg água)	12,2	15,0	19,5	25,2	33,3	57,5	102,0	153,0

A Equação (3.3) apresenta o ajuste dos dados mostrados na Figura 3.6, cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,9991.

$$C^* = 12,8529 + 0,082T^* + 0,0094T^{*2} + 3,8781 \times 10^{-5}T^{*3} \quad (3.3)$$

sendo, C^* a concentração de saturação (kg α -lactose /100 kg água) e T^* a temperatura na condição de saturação (°C).

A Figura 3.6 apresenta a curva de solubilidade ajustada aos dados fornecidos por MULLIN (2001).

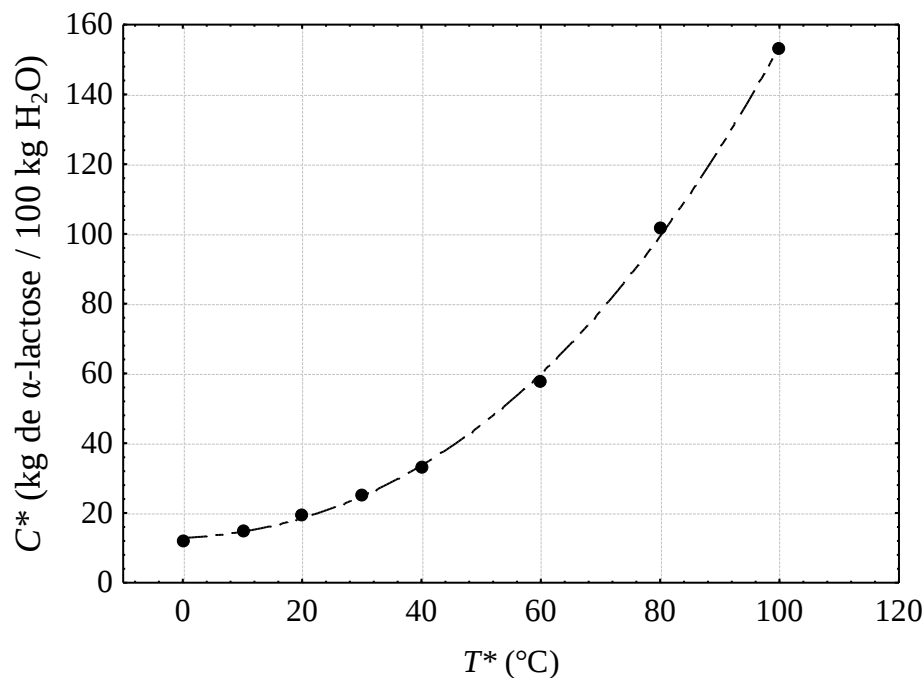


Figura 3.6 – Curva de solubilidade da α -lactose monoidratada em água em função da temperatura de saturação.

3.5 - Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Comercial

O Planejamento Composto Central (PCC) utilizando α -lactose monoidratada foi realizado com lactose comercial moída (Granulac 200) da marca MEGGLE, utilizando o próprio produto como semeadura. Este foi realizado com o objetivo de estudar o processo de cristalização de lactose em leito vibrado e também como agente direcionador para o processo de cristalização de lactose contida no soro de queijo.

3.5.1 – Variáveis e Faixas de Operação

Teixeira et al. (2012a) já haviam estudado processo similar, com agitação por vibração, utilizando, porém, ácido cítrico em fase densa (grande quantidade de sementes). Através de um planejamento composto central foi avaliado que as variáveis significativas do processo de cristalização, visando elevado aumento percentual de massa e crescimento cristalino, foram supersaturação, grau de agitação e tempo de processo.

A hipótese primária trata de uma supersaturação selecionada pela operação na zona metaestável para processos com lactose, que reduzem o fenômeno da nucleação, e tempos de operação padronizados por um tempo médio de 1,5 h (MALAGONI, 2010).

A faixa de concentração adotada é apresentada na Figura 3.7, definida entre a curva de solubilidade e a zona lábil, que caracteriza a região metaestável, entres os níveis de concentração 0,34 e 0,46 kg.kg de solução⁻¹.

A temperatura de 50,0°C foi selecionada como a temperatura de operação com base nos estudos de Shi et al. (2006), que a caracteriza como a temperatura ótima para obtenção de bom rendimento e melhor qualidade de produtos no processo de cristalização de lactose. A taxa de mutarrotação também pode ser avaliada nessa escolha, pois também é um fator significativo na taxa de crescimento cristalino. Enuncia-se que essa é menor em baixas temperaturas, mas aumenta 2,8 vezes com cada aumento de 10°C na temperatura, tornando-se quase instantânea em temperaturas próximas a 75°C (HAASE; NICKERSON, 1966a; PATEL; NICKERSON, 1970).

Para determinação da faixa do grau de agitação, realizado pelo sistema de vibração, foram realizados testes preliminares com lactose comercial moída (Granulac 200 – marca MEGGLE), na condição de saturação à temperatura de 50,0°C (temperatura de operação), para inibir o crescimento dos cristais. Os cristais de lactose comercial utilizados como sementes foram inseridos lentamente na solução, já com o sistema de agitação acionado,

sendo observada a condição mínima de fluidização da suspensão, na qual os cristais apresentavam movimentação cíclica no leito, como também a estabilidade da suspensão no leito. O volume de solução utilizado foi de $2,80 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

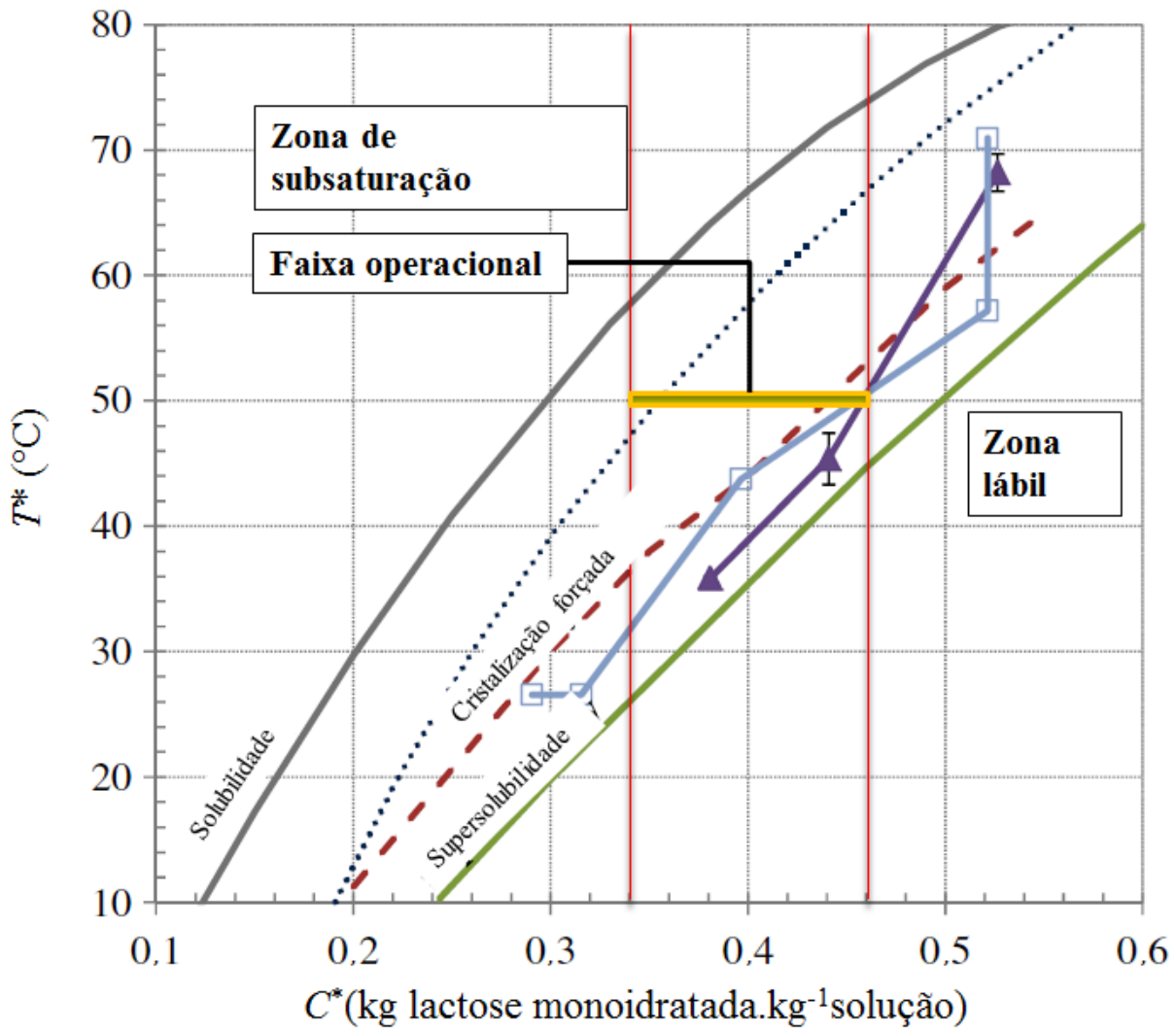


Figura 3.7 – Faixa de concentração utilizada nos experimentos do Planejamento Composto Central.

Para o PCC foram avaliadas as respostas rendimento e tamanho médio de produtos (cristais).

O rendimento na cristalização em leito vibrado foi referenciado com base no balanço mássico dos cristais no processo, ou seja, considerou-se a quantidade de soluto que foi transferida da solução para a forma cristalina, conforme apresentado na Equação (3.4).

$$y(\%) = \left(\frac{m_f - m_s}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

em que, y apresenta o rendimento em termos percentuais, m_f representa a massa final de cristais (kg) e m_s a massa de sementes (kg).

A massa final de cristais do processamento foi quantificada utilizando uma balança analítica da marca Gehaka AG-200 com resolução 10^{-4} g, após intervalo de secagem para os produtos da cristalização (24 h). Ver Seção 3.5, como separaram-se os cristais do meio de cristalização.

O tamanho médio de produtos foi quantificado através do Diâmetro Médio de Sauter (D), em m, que relaciona a fração mássica retida (Δx_i) com o diâmetro médio da porção retida (D_i) em m e que é quantificado pela Equação (3.5) (ALLEN, 1990).

$$D = \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta x_i}{D_i}} \quad (3.5)$$

O diâmetro das partículas foi obtido usando o analisador de tamanho de partículas Malvern Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000MU, sendo utilizada a técnica de difração de raios laser. Uma amostra dispersa, em Álcool Etílico PA (marca Cinética – 99,5%) para o caso da lactose, passa através da área de medição da bancada óptica, onde um feixe de laser ilumina as partículas. Em seguida, uma série de detectores mede com precisão a intensidade da luz dispersa pelas partículas dentro da amostra. O software do Mastersizer 2000 controla o sistema durante o processo de medição e analisa os dados de espalhamento para calcular uma distribuição de tamanho de partículas.

3.5.2 – Planejamento Composto Central

O planejamento composto central (PCC) realizado neste estudo foi formado por um planejamento fatorial em dois níveis com três variáveis, acrescido de quatro réplicas no ponto

central e seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando 18 experimentos, conforme Tabela 3.2. O valor utilizado para o nível extremo deste planejamento foi o de ortogonalidade (α), que, para o planejamento adotado, tem valor 1,414.

Tabela 3.2 – Matriz codificada do planejamento composto central.

<i>Experimento</i>	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,414	0	0
10	1,414	0	0
11	0	-1,414	0
12	0	1,414	0
13	0	0	-1,414
14	0	0	1,414
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

O planejamento objetivou o estudo do processo de cristalização quanto às variáveis significativas e obtenção das melhores condições operacionais para o sistema de cristalização, tendo como resposta o rendimento (y) e tamanho médio de produtos (D). Foram três as variáveis codificadas (x_1 , x_2 e x_3), mostradas nas Equações (3.6), (3.7) e (3.8) em termos das variáveis originais (S , Γ e t), sendo que: S representa o grau de supersaturação (descrito pela Equação 2.1), Γ o adimensional de vibração (descrito pela Equação 3.2) e t o tempo de cristalização (h).

$$x_1 = \frac{S - 1,51}{0,26} \quad (3.6)$$

$$x_2 = \frac{\Gamma - 0,80}{0,18} \quad (3.7)$$

$$x_3 = \frac{t - 1,50}{0,50} \quad (3.8)$$

A Tabela 3.3 mostra os níveis utilizados para as variáveis independentes codificadas e seus respectivos intervalos.

Tabela 3.3 – Níveis codificados do PCC.

x_i	-1,414	-1	0	+1	+1,414
$S(x_1)$	1,14	1,25	1,51	1,77	1,88
$\Gamma(x_2)$	0,54	0,62	0,80	0,98	1,05
$t(x_3)$	0,80	1,00	1,50	2,00	2,20

Os dados de supersaturação utilizados no planejamento composto central (PCC) foram calculados utilizando as Equações (2.1) e (3.3). A Tabela 3.4 apresenta, precisamente, os graus de supersaturação, concentrações e temperaturas de saturação utilizadas nos experimentos.

Tabela 3.4 - Supersaturação, concentração e temperaturas de saturação utilizadas no PCC.

$S=C/C^*$	C (kg de lactose/100 kg de água)	T^* (°C)
	$C^*=45,30$	50,0
1,14	51,64	54,6
1,25	56,62	57,9
1,51	68,40	64,9
1,77	80,18	71,1
1,88	85,16	73,5

A Tabela 3.5 reporta os valores dos adimensionais de vibração utilizados no planejamento composto central com os respectivos valores de rotação alcançados pelo excêntrico, utilizando a Equação (3.2) e as frequências angulares usando a Equação (3.1).

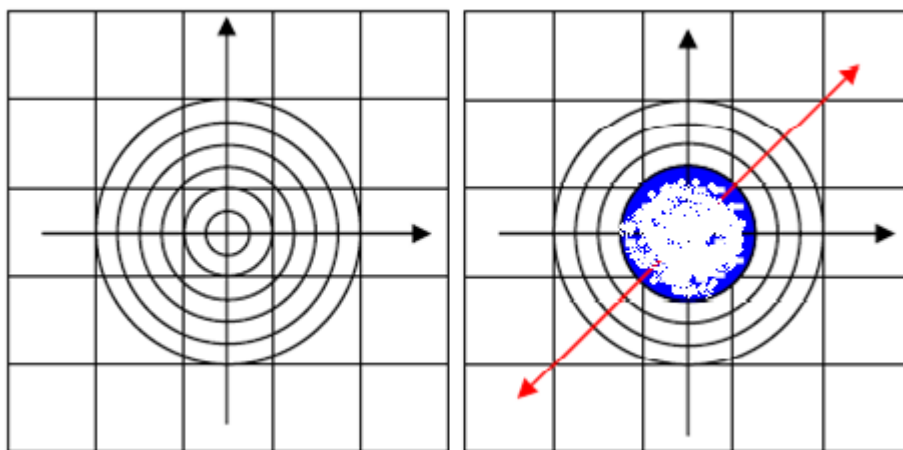
Tabela 3.5 – Adimensionais de vibração, frequências e rotações do excêntrico do PCC.

Γ	$\omega \text{ (} l.s^{-1} \text{)}$	$r \text{ (rpm)}$
0,54	33,0	315
0,62	35,3	337
0,80	40,2	384
0,98	44,4	424
1,05	46,1	440

3.5.3 – Sementes

As sementes utilizadas no processo de cristalização de α -lactose, utilizando lactose comercial, foram obtidas da mesma lactose comercial utilizada para o preparo das soluções. As sementes foram selecionadas por quarteamento de amostra de Granulac 200, da marca MEGGLE, que corresponde a uma forma de lactose purificada moída.

A técnica de quarteamento é realizada com o objetivo de se obter uma amostra representativa e homogênea da população de cristais em estudo. Consistiu em colocar os cristais em um círculo pré-definido em uma folha de papel milimetrado de tamanho A4, como apresentado na Figura 3.8.

**Figura 3.8** – Técnica de quarteamento de amostras.

O material foi dividido em quatro partes, sendo desprezadas duas partes opostas. O procedimento foi repetido até que se alcançasse o número representativo de cristais desejado. Antes de cada quarteamento, misturaram-se cuidadosamente os cristais para obter-se uma amostra homogênea.

Depois de quarteadas, as sementes de lactose comercial foram quantificadas quanto ao tamanho médio de cristais (Diâmetro de Sauter), utilizando o equipamento Malvern Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000MU.

3.5.4 – Procedimento Experimental

As soluções supersaturadas utilizadas nos processos de cristalização com lactose comercial foram preparadas com alfalactose monoidratada moída (Granulac), da marca MEGGLE.

As soluções de α -lactose monoidratada em água foram preparadas a 5°C acima da temperatura de saturação, com o uso de um banho termostatizado da marca Tecnal (modelo TE-184), condição em que todas as soluções preparadas estavam insaturadas, utilizando um recipiente de vidro de fundo chato da marca Vidrolabor de 500 mL e água destilada.

As respectivas massas de α -lactose monoidratada e água foram medidas utilizando uma balança analítica Gehaka AG-200 com resolução 10^{-4} g, sendo calculadas em cada experimento através das Equações (2.1) e (3.3), possibilitando a obtenção da saturação/supersaturação requerida, utilizando como base a temperatura de operação, que foi de 50,0°C para todos os experimentos de cristalização.

Estando as substâncias devidamente com a massa quantificada, estas foram transferidas para o recipiente de vidro, que foi imerso no banho termostático, permanecendo nessa condição até a total dissolução do soluto em solução.

Após a total dissolução do soluto, a solução foi imediatamente transferida para uma proveta Vidrolabor de boro-silicato com capacidade de 500 mL, de onde foi separada uma amostra de $2,80 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ da solução, que foi utilizada nos processos de cristalização.

Simultaneamente ao processo de preparação das amostras, foi realizado o ajuste da temperatura do cristalizador na mesma temperatura da solução (5°C acima da saturação) com o uso de água de circulação oriunda do banho termostatizado.

A solução devidamente preparada e amostrada foi transferida para o cristalizador, que foi imediatamente vedado com o auxílio de uma tampa de acrílico e junta de vedação de material polimérico para diminuir as perdas de calor e vapor de água da solução para o ambiente. A seguir, acionou-se o agitador, já na frequência de operação, com o intuito de homogeneizar a temperatura e concentração da solução e iniciou-se o processo de resfriamento, até que a solução alcançasse a temperatura de operação (50,0°C). A temperatura

da solução foi monitorada utilizando um termopar acoplado a um indicador de temperatura da marca FullGage Controls, modelo TIC17RTG, com resolução de 10^{-1}°C , devidamente calibrado conforme Apêndice E, que foi inserido no cristalizador através do orifício de amostragem inferior, devidamente vedado.

Após um tempo médio de 0,5 h, a solução alcançou a temperatura de operação. Em seguida, as sementes de lactose comercial, devidamente preparadas e aquecidas a $50,0^{\circ}\text{C}$, utilizando uma estufa da marca Medicate - modelo MD 1.3, foram adicionadas ao sistema por meio de um orifício existente na tampa de acrílico, com o auxílio de um funil de borossilicato. Nesse instante foi iniciada a quantificação do tempo de cristalização.

Após a finalização da cristalização, a suspensão contida no cristalizador foi retirada e imediatamente filtrada a vácuo, com o intuito de separar os cristais das águas mães. Utilizaram-se um kitassato da Vidrolabor de 500 ml, um funil de Buchner em cerâmica (aquecido), papel de filtro quantitativo de $12,5 \times 10^{-2}$ m com poros de $14 \mu\text{m}$ (aquecido), um kitassato de segurança de $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ e uma bomba geradora de vácuo da marca Quimis, 355 B2.

O filtrado foi imediatamente submetido à lavagem com álcool etílico PA (marca Cinética, 99,5%), ou uma solução (75°GL) deste, que consistiu em uma substância na qual a lactose é insolúvel, mas que solubiliza a água presente na superfície dos cristais.

Os cristais produzidos no processo de cristalização foram submetidos à secagem por 24 h, a uma temperatura de 60°C , para atingir a especificação máxima de umidade permitida na lactose comercial, utilizando uma estufa da marca Medicate, modelo MD 1.3, para posterior quantificação da massa e tamanho médio de cristais.

3.6 – Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Específica

O Planejamento Composto Central utiliza também α -lactose monoidratada comercial moída (Granulac 200) da marca MEGGLE para o preparo das soluções, mas se diferencia quanto ao processo de semeadura, que usa sementes previamente preparadas. Este foi realizado com o objetivo de estudar o processo de cristalização de lactose em leito vibrado como agente direcionador para o processo de cristalização de lactose contida em soro de queijo.

Todos os procedimentos, faixas experimentais e análises realizadas no planejamento anterior foram também utilizados neste planejamento, que se diferencia apenas pela semeadura utilizada.

3.6.1 – Preparação das Sementes

Os cristais utilizados como sementes no processo de cristalização desse planejamento foram obtidos por resfriamento de uma solução saturada preparada a 57°C, resfriada por 24 h, sob agitação magnética branda (~300 rpm), até a temperatura de 7°C, conforme apresentado no Apêndice D.

Para o preparo dessa solução foi utilizada α -lactose monoidratada comercial moída (Granulac 200) da marca MEGGLE e água destilada, devidamente pesadas em uma balança analítica da marca Gehaka AG-200, com resolução 10^{-4} g, cuja concentração foi calculada através da Equação (3.3). Preparou-se uma solução láctea contendo 0,1826 kg de lactose monoidratada comercial e 0,300 kg de água destilada deionizada. Posteriormente, colocou-se essa solução em contato com a água em um banho termostatizado (Tecnal, TE-184) a uma temperatura de 57°C até que a solução se tornasse homogênea. A solução, estando devidamente preparada, à temperatura de 57°C, foi posteriormente inserida em um Erlenmyer de $0,5 \times 10^{-3}$ m³, mantida em agitação de aproximadamente 700 rpm com agitador magnético (Tecnal, TE-085), que foi então inserido no compartimento refrigerado para início do processo de resfriamento, que se deu a uma taxa de $2,03^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, até a estabilidade da temperatura em 7°C. A temperatura da suspensão foi monitorada durante todo o período processual através de um termopar da marca FullGage Controls, modelo TIC17RTG, devidamente calibrado.

A suspensão, após um período de 24 h, foi submetida a uma filtração a vácuo, utilizando Kitassato de borosilicato com volume $0,5 \times 10^{-3}$ m³, funil de Buchner e papel filtro quantitativo de diâmetro $12,5 \times 10^{-2}$ m e porosidade 0,8 μm , ligados a uma bomba geradora de vácuo de vácuo da marca Quimis, modelo 355 B2.

Esse procedimento proporcionou a formação de cristais, por nucleação primária, homogênea ou heterogênea devido ao elevado grau de supersaturação e, provavelmente, por nucleação secundária causada pelo atrito entre os cristais formados e partes fixas e móveis do cristalizador com posterior crescimento.

Por fim, essas sementes foram colocadas em uma estufa (Medicate, MD 1.3) a uma temperatura de 60°C, durante 48 horas.

Os cristais (sementes) obtidos foram pesados e submetidos, em porções de $0,50 \times 10^{-1}$ kg, a um processo de peneiramento em um agitador de peneiras (Retsch, AS 200) para selecionar as sementes de interesse. Essa seleção foi feita de forma que os cristais ficassem retidos entre as peneiras de Tyler 200 e Tyler 500, tendo como intermediárias peneiras de

Tyler 250, 325 e 400 (para divisão da amostra total), intervalos selecionados foram utilizados em preparações posteriores de soluções lácteas.

Os cristais de semente foram então analisados quanto ao seu tamanho médio utilizando o equipamento Malvern Mastersizer, em relação ao Diâmetro Médio de Sauter.

3.6.2 – Utilização

Os resultados e o ponto ótimo operacional deste planejamento serão utilizados para fundamentação e operação do processo de cristalização de lactose contida em soro de queijo in-natura concentrado e purificado. Esse procedimento elimina a necessidade de um novo planejamento, no qual se espera que o comportamento seja análogo à operação com soluções preparadas utilizando lactose comercial.

3.7 – Avaliação do Fator de Forma da Alfalactose Monoidratada

Estudos de Zeng et al. (2000) demonstraram inter-relações físico-químicas de soluções aquosas de cristais de lactose em diferentes níveis de supersaturação, temperaturas, diferentes estágios de cristalização e na presença ou ausência de diferentes solventes orgânicos miscíveis em água. Apesar de a maioria dos cristais de lactose serem piramidais ou *tomahawks*, em concentrações elevadas da solução, são gerados cristais cubóides alongados.

Fatores para caracterizar a forma da partícula são utilizados em muitos contextos diferentes, e são definidos de muitas maneiras diferentes; por exemplo, Bouwman et al. (2004), que estavam interessados em quantificar a forma e a rugosidade de pós-farmacêuticos granulados consideraram oito diferentes fatores de forma (SHAFFER et al., 2011).

A determinação do fator de forma volumétrico (α) e do fator de forma superficial (β) dos cristais de lactose, expressos pelas Equações (3.9) e (3.10), foi efetuada a partir da quantificação (software Motic Image Plus 2.0) de capturas realizadas, utilizando um microscópio ótico Nikon Eclipse, modelo E200 aumento de 40x e câmera Moticam, modelo 1000 1.3MPixel, de cristais de lactose obtidos nos processos de cristalização batelada na condição otimizada do planejamento com semente específica.

$$V_c = \alpha.Lc^3 \quad (3.9)$$

$$A_s = \beta \cdot Lc^2 \quad (3.10)$$

sendo que Lc representa a dimensão característica média em m, A_s a área da partícula em m^2 , V_c o volume da partícula em m^3 e α e β os fatores de forma volumétrico e superficial, respectivamente.

Para o cálculo dos fatores de forma superficial e volumétrico, a geometria dos cristais foi aproximada com o esquema apresentado na Figura 3.9, proposta por Montes (2004).

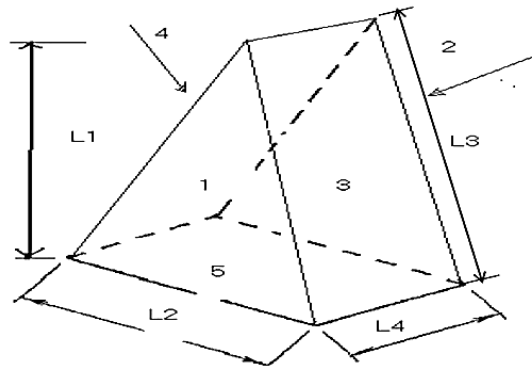


Figura 3.9 – Forma dos cristais de α -lactose assumido como modelo (MONTES, 2004).

Os valores médios das dimensões foram referenciados à maior dimensão, L_2 . Com esse valor foi realizado o cálculo dos fatores de forma que se relacionam com as Equações (3.11) e (3.12).

$$A_s = \left[\frac{L_1 \cdot L_2}{2} \right] \cdot 2 + [L_3 \cdot L_4] \cdot 2 + L_2 \cdot L_4 \quad (3.11)$$

$$V_c = \left(\frac{L_1 \cdot L_2}{2} \right) \cdot L_4 \quad (3.12)$$

nas quais L_i representa a dimensão característica em m, A_s a área da partícula em m^2 , e V_c o volume da partícula em m^3 .

Através das capturas realizadas, como apresentado na Figura 3.10, foram realizadas 22 aferições quanto às quatro dimensões características (L_1 , L_2 , L_3 e L_4) dos cristais de lactose.

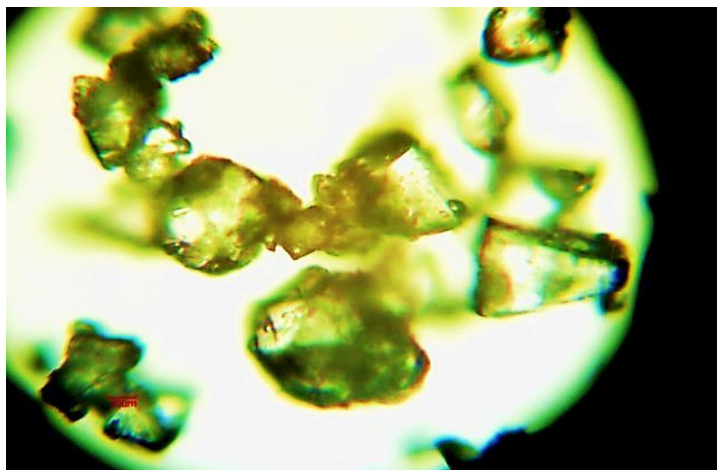


Figura 3.10 – Captura de cristais de α -lactose utilizadas no cálculo dos fatores de forma.

3.8 – Purificação do Soro de Queijo

De acordo com estudos de Lifran et al. (2007), os cristais de lactose possuem uma propriedade de incorporar, durante a sua cristalização, moléculas de proteínas, sais e até mesmo biopolímeros, o que interfere na pureza final de produtos e inibe a cristalização. Portanto, para uma cristalização efetiva, é necessário que se retirem as proteínas, gorduras e demais interferentes presentes no soro de queijo.

Para o processo de purificação do soro de queijo foi utilizado o coagulante orgânico Tanfloc SG®, ou Tanato Quaternário de Amônio, fornecido pela empresa TANAC S.A., um polímero catiônico biodegradável que não altera o pH da solução a ser tratada.

O soro de queijo utilizado na pesquisa deste trabalho foi fornecido pela empresa CALU (Cooperativa Agropecuária LTDA de Uberlândia/MG).

3.8.1 – Purificação com Tanfloc

Inicialmente, adicionou-se o componente Tanfloc, sob diferentes alíquotas, a amostras de soro de queijo *in natura*, conforme apresentado na Tabela 3.6. O soro que recebeu o floculante foi então submetido a uma agitação intensa, utilizando um agitador magnético (Tecnal, TE-085), por 612 s (0,17 h) (900-1000 rpm) seguido por uma agitação branda (400-500 rpm) durante 300 s (0,083 h).

Tabela 3.6 – Concentração de Tanfloc para cada amostra.

Amostra	$C \times 10^3 \text{ (L L de soro}^{-1}\text{)}$
1	0,5
2	1,0
3	1,5
4	2,0
5	2,5
6	3,0

As amostras já tratadas com Tanfloc foram transferidas para funis de separação, onde permaneceram em repouso por um período de 2 h, conforme apresentado na Figura 3.11. Formam três fases: uma superior (sólida), uma intermediária em fase líquida e uma inferior sólida. Então, as frações superior e inferior foram descartadas e a solução submetida à centrifugação.

**Figura 3.11** – Processo de separação por decantação/flotação.

A fração separada no processo de decantação de cada uma das seis amostras foi submetida à centrifugação utilizando uma centrífuga marca Beckman Coulter, modelo J26, com uma rotação de 5000 rpm e tempo de 0,083 h. A Figura 3.12 ilustra o conteúdo clarificado ao final do processo de centrifugação.



Figura 3.12 – Material clarificado ao final da centrifugação.

Ao término do processo, as amostras foram filtradas usando papel de filtro quantitativo marca Qualy com poros de 14×10^{-6} m e diâmetro de $12,5 \times 10^{-2}$ m e um funil de Büchner (Chiarotti Mauá, 03-90) operando com pressão relativa média de -200 mmHg.

3.8.2 - Análise da Concentração de Gorduras

Para a quantificação de gordura no soro de queijo purificado foi selecionado o método de Gerber.

Este consistiu em colocar em um butirômetro (Dr. N. Gerber original), específico para soro de queijo, 10 mL de ácido sulfúrico PA (Impex), 11×10^{-3} L de soro de queijo e 1×10^{-3} L de álcool isoamílico (Vetec). Em seguida, tampou-se a vidraria com a rolha própria e agitou-se a solução através de inversões sucessivas, tomando-se o cuidado de fazê-lo com luvas, devido ao grande aumento que se dá na temperatura. Em seguida, centrifugou-se a solução ainda no butirômetro por 300 s (0,083 h) a uma rotação de 1200 rpm. A solução foi colocada em um banho a 65°C e por um tempo de 180 a 300s. A leitura de porcentagem de gordura foi feita na graduação da própria vidraria (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Esse procedimento foi aplicado a cada amostra tratada com Tanfloc e no soro *in natura*.

3.8.3 - Análise da Concentração de Lactose

Para análise do teor de lactose nas soluções de soro de queijo, foi selecionado o Método do Ácido Dinitrosalicílico (DNS).

Para a quantificação de lactose segundo o Método DNS, diluiu-se inicialmente a amostra a ser analisada com água destilada na relação de 1:20. Então, colocou-se $0,5 \times 10^{-3}$ L da amostra diluída com 1×10^{-3} L de solução de DNS em um tubo Follin Wu (marca CELM, 25×10^{-3} L). A solução final foi então tampada e colocada no banho termostaticado (Tecnal, TE-085) por um período de 300 s, sendo posteriormente resfriada com água fria corrente durante 180 s. Completou-se então o volume do tubo com água destilada até $12,5 \times 10^{-3}$ L, agitou-se a solução até a homogeneidade e, analisando-a com auxílio de um espectrofotômetro (PG Instruments, T60 UV – Visible Spectrophotometer), no comprimento de onda 540 nm.

Tal método foi utilizado para determinar o teor de lactose em cada uma das seis amostras tratadas e no soro *in natura*.

Para o preparo do ácido dinitrossalicílico (DNS), segundo descrito por MILLER (1959), adicionou-se 50×10^{-3} L de hidróxido de sódio PA (Vetec, 99,0%) 2 M a $2,5 \times 10^{-3}$ kg de ácido dinitrossalicílico (Vetec) e 125×10^{-3} L de água destilada. Em seguida, agitou-se a solução até a dissolução completa, adicionando-se posteriormente 75×10^{-3} kg de sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio marca Neon – 99,79%). Então, completou-se o volume da solução com água destilada até 250×10^{-3} L. O reagente DNS é instável na presença de luz, oxidando-se facilmente, devendo ser acondicionado em frasco opaco.

Para a construção da curva padrão de absorbância versus concentração de lactose, foi aplicado o Método do Ácido Dinitrossalicílico a soluções com concentrações conhecidas de lactose PA (Proquímios, 99,5%). Em seguida, foi analisada a absorbância média obtida de três réplicas de mesma concentração. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Absorbância obtida por concentração de lactose.

$C \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	A_1	A_2	A_3	$A_{lac} \pm \sigma$
1,0	0,187	0,199	0,232	$0,206 \pm 0,023$
2,0	0,408	0,472	0,352	$0,411 \pm 0,060$
3,0	0,608	0,654	0,638	$0,633 \pm 0,023$
4,0	0,821	0,883	0,841	$0,848 \pm 0,032$
4,5	0,996	0,959	0,951	$0,969 \pm 0,024$

Os resultados apresentados, ajustados em uma equação com regressão linear, forneceram a Equação (3.13), cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,9996, apresentada na Figura 3.13, que representa a curva padrão da lactose.

$$C = 4,5914A_{lac} + 0,0836 \quad (3.13)$$

sendo A_{lac} representa a absorvância média (-) e C a concentração de lactose (g L^{-1}).

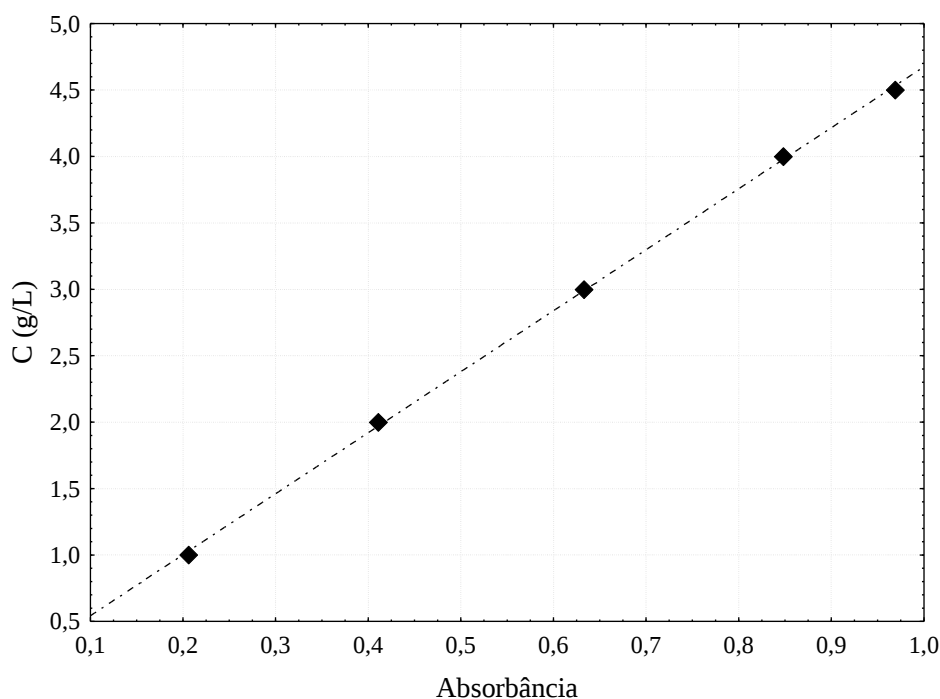


Figura 3.13 – Curva padrão da concentração de lactose em função da absorvância.

3.8.4 - Análise da Concentração de Proteínas

Para a quantificação da concentração de proteínas no soro de queijo purificado e *in natura*, foi selecionado o Método de Lowry.

Para a quantificação de proteínas através do Método de Lowry, foram preparados dois reativos: o primeiro contendo 2×10^{-3} kg de carbonato de sódio, $0,02 \times 10^{-3}$ kg de tartarato duplo de sódio e potássio (Neon, 99,79%) e 100×10^{-3} L de solução de hidróxido de sódio (Vetec, 99%) na concentração de 0,1M; e o segundo composto por $0,78 \times 10^{-3}$ kg de sulfato de cobre, 3 gotas de ácido sulfúrico (Vetec, 95-99%) e 100×10^{-3} L de água destilada. Em seguida, preparou-se uma solução a partir dos dois reativos, 50×10^{-3} L do primeiro e 1×10^{-3} L do segundo. Foi colocado 1×10^{-3} L da solução a ser analisada na diluição de 1:100 em água destilada e 3×10^{-3} L da solução formada pelos dois reativos preparados inicialmente em um tubo de ensaio. Manteve-se a solução final em repouso por 600 s (0,167 h) e, em seguida,

acrescentou-se $0,3 \times 10^{-3}$ L de reativo Folin (Vetec) 1 N, mantendo em repouso por mais 1800 s. Finalmente, analisaram-se as amostras no espectrofotômetro em comprimento de onda 760 nm (PG Instruments, T60 UV – Visible Spectrophotometer).

O procedimento descrito por Lowry foi aplicado às seis amostras tratadas e ao soro *in natura*.

Para a construção da curva padrão de absorbância versus concentração de proteínas, foi aplicado o Método de Lowry em soluções com concentrações conhecidas de albumina bovina (marca UBS, pureza > 98%). Os resultados obtidos para cada concentração estão relacionados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Absorbância em função da concentração de albumina bovina.

C (mg L ⁻¹)	Absorbância
10	0,074
20	0,117
30	0,156
40	0,192
50	0,236
60	0,262
80	0,308
100	0,382

Os resultados apresentados, ajustados em uma equação com regressão linear, forneceram a Equação (3.14), cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,9903, apresentada na Figura 3.14, que representa a curva padrão de proteínas.

$$C = 303,03A_{prot} - 16,2121 \quad (3.14)$$

na qual A_{prot} representa a absorbância média (-) e C a concentração de proteínas (mg L⁻¹).

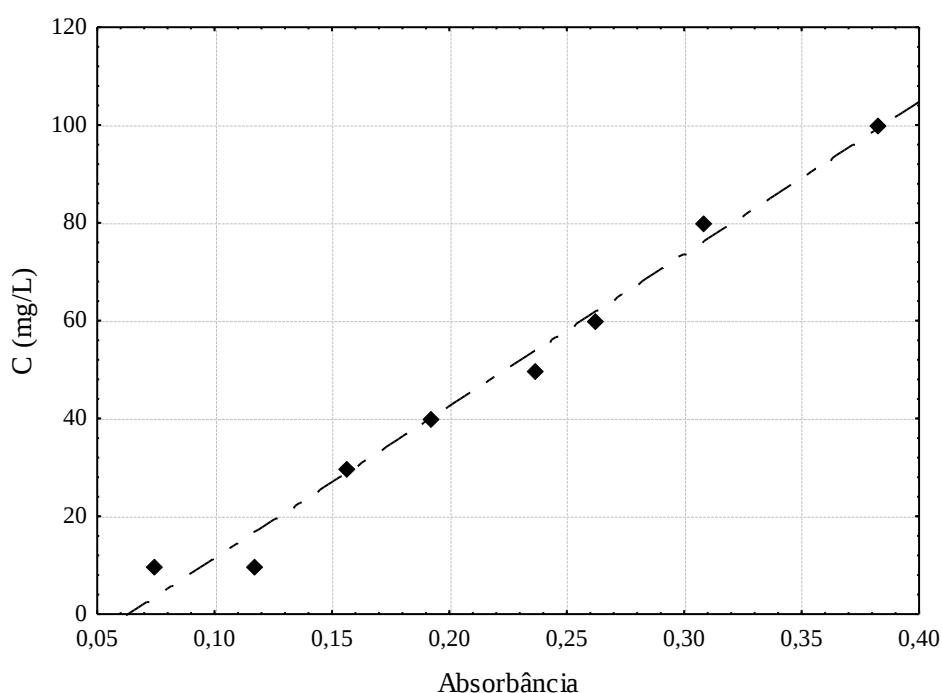


Figura 3.14 – Curva padrão da concentração de proteínas em função da absorvância.

3.9 – Processo de Cristalização Utilizando Soro de Queijo Purificado

O processo de cristalização de lactose utilizando soro de queijo já purificado, ou seja, com menor concentração de interferentes da cristalização, foi baseado, operacionalmente, no Planejamento Composto Central com sementeira específica, que operou com sementes produzidas por resfriamento e selecionadas em faixa de tamanhos definida.

Assumiu-se a solubilidade da lactose no soro purificado como sendo igual a sua solubilidade em água pura, mesmo sabendo que a presença de sais e demais interferentes em solução pode resultar em uma alteração da curva de solubilidade, para uma determinada faixa de temperatura.

3.9.1 – Preparo das Soluções

O soro tratado e purificado com o coagulante orgânico foi submetido ao processo de concentração, usando um rotoevaporador Quimis Q434M2, que efetua evaporação de água para tornar a solução saturada.

Para o processo de concentração, foi realizado previamente uma quantificação do teor de lactose presente no soro purificado, realizado através do método DNS, descrito na seção

anterior, em triplicata, utilizando uma diluição do soro em água em uma proporção 1:20. Os testes foram realizados em triplicata, alcançando um valor médio de absorbância final.

A quantidade de soro a ser concentrada foi calculada pela relação entre a concentração da lactose na solução inicial de soro purificado e a concentração final desejada de lactose em solução, que foi obtida de acordo com estudos de otimização operacional realizados no Planejamento Composto Central com sementeira específica.

Para operação no rotoevaporador, foi utilizada uma bomba geradora de vácuo da marca Quimis, modelo 355 B2, que conferiu pressão relativa negativa ao sistema. O rotoevaporador possuía uma válvula de controle que permitia a pressurização ou alimentação do sistema diretamente ao balão de concentração. As porções de soro submetidas a evaporação foram realizadas em bateladas de 0,500 L, até que todo o volume a ser concentrado fosse processado no balão de evaporação.

O balão de concentração tinha volume aproximado de 1 L, sendo necessária uma remoção de 60% de água da amostra alimentada, para que uma nova alimentação de soro purificado fosse realizada.

A Figura 3.15 apresenta a unidade de evaporação utilizada.

O rotoevaporador operou sob vácuo aproximado de -200 mmHg, em média, e à temperatura de 85°C na cuba de evaporação, e rotação de 21 rpm. Com estes parâmetros ajustados, a remoção aproximada foi de $7,5 \times 10^{-3}$ L de água min^{-1} .

A pressão não foi fixada, pois verificou-se intensa formação de bolhas durante o processo de concentração, principalmente quando menores pressões eram atingidas no sistema. Houve a necessidade de intervenção (controle da pressão) sempre que uma maior quantidade de bolhas foi formada, pois a instabilidade do sistema levava ao arraste da solução a ser concentrada para a parte alta do sistema (balão de evaporado), o que descontinuava o processo.

Ao final do processo de concentração, que foi determinado pelo balanço mássico entre o início do processo e momento no qual a solução concentrada alcançou um volume predeterminado de 280×10^{-3} L, a amostra foi mantida à temperatura da etapa de concentração, de 85°C, sem vácuo.

A solução já devidamente concentrada foi filtrada e acondicionada hermeticamente em um refrigerador, à temperatura de 7°C, até o momento da operação de cristalização, no qual deveria ser novamente aquecida a uma temperatura de 5°C acima da saturação, utilizando um banho termostático, por um período aproximado de 0,5 h.



Figura 3.15 – Unidade de concentração de soro purificado.

3.9.2 – Preparação das Sementes

Os cristais utilizados como sementes no processo de cristalização com soro de queijo purificado foram obtidos de forma similar à dos testes do PCC com semeadura específica.

A descrição completa do procedimento foi apresentada na Seção 3.6.

3.9.3 – Procedimento Experimental

O processo de cristalização de lactose foi realizado utilizando o cristalizador batelada leito-vibrado encamisado, à temperatura de 50,0°C (SHI et al., 2006), controlada por um banho termostatzado (TECNAL, TE – 184).

O procedimento de cristalização iniciou-se com a inserção de 280×10^{-3} L de solução de soro concentrado que anteriormente estava sendo mantido na sua temperatura de saturação de 74°C com o auxílio de um banho termostatzado, no cristalizador batelada troncocônico encamisado. Após um intervalo de 5 min, iniciou-se o resfriamento da solução até a temperatura de 50,0°C, utilizando o banho termostatzado, que constituiu na temperatura de operação do processo, etapa que durou, em média, 0,5 h.

Através de modelos de previsão gerados por um planejamento composto central com semeadura específica e do programa Statistica, foi realizada a otimização operacional da etapa de cristalização de lactose comercial em leito vibrado, para as respostas estudadas e faixa

experimental utilizada, que apresentou as condições operacionais de grau de supersaturação, adimensional de vibração e tempo de cristalização para a maximização das respostas. Essa condição otimizada operacionalmente foi utilizada em todos os experimentos de cristalização com soro de queijo purificado.

Durante o processo de resfriamento, o cristalizador estava em funcionamento com o excêntrico sob frequência predita pela otimização operacional, aferido através de um tacômetro digital (Shimpo, DT 205B). O valor da frequência de vibração foi obtido pelas Equações (3.1) e (3.2).

Assim que a temperatura de operação foi alcançada, foi realizada a semeadura de $1,78 \times 10^{-1}$ kg de sementes L de solução⁻¹, através de um orifício existente na tampa de acrílico do cristalizador. A partir desse momento, iniciou-se a quantificação do tempo da etapa de cristalização, definido pela otimização operacional.

Amostragens sucessivas foram realizadas após o processo de semeadura para determinação do tamanho médio dos cristais durante a etapa de cristalização, sendo a primeira amostragem realizada em 20 min (0,334 h) de $3,0 \times 10^{-3}$ L. Esse procedimento foi repetido a cada 0,5 h, até o final do período de cristalização, realizando-se, nessa ocasião, a última amostragem.

Em cada amostragem foi realizada a filtração a vácuo (Quimis, modelo 355 B2) da amostra obtida utilizando um funil de borossilicato com tela Tyler 600 acoplada e um Kitassato de borossilicato. Após a filtração, os cristais foram lavados com álcool etílico PA (marca Cinética - 99,5%) e, por fim, foram secos a 60°C, durante 24 horas, em uma estufa (Medicate, MD 1.3).

Para a quantificação das massas dos cristais, pesou-se cada amostra de cristais retirada durante o processo de cristalização em uma balança (Gehaka, BG200).

Para acompanhamento da concentração de lactose em solução durante o processo de cristalização, foi realizada também a amostragem de $1,0 \times 10^{-3}$ L das águas mães no cristalizador, nos mesmos tempos da amostragem de partículas, com amostragem adicional no início do processo de cristalização, antes que a semeadura fosse realizada.

No estudo foram utilizados dois pontos de amostragem distintos no cristalizador, que são indicados na Figura 3.16. O primeiro ponto de amostragem foi localizado entre os dois discos de agitação interna, que corresponde à porção central do cristalizador, a uma distância de $6,53 \times 10^{-3}$ m do disco superior. O segundo ponto de amostragem utilizado foi localizado no fundo do cristalizador, junto à borracha de vedação inferior.

Para os procedimentos de amostragem foram utilizadas uma pipeta volumétrica de $3,0 \times 10^{-3}$ L (marca Vidrolabor), para amostragens dos cristais em suspensão e pipeta volumétrica de $1,0 \times 10^{-3}$ L para as amostragens das águas mães.

As amostras da solução foram analisadas quanto à concentração de lactose utilizando o método DNS, com auxílio de um espectrofotômetro (PG Instruments, T60 UV – Visible Spectrophotometer).

Os cristais obtidos na etapa de cristalização amostrados no ponto 2, ao final da filtração, foram lavados com álcool etílico 75°GL e, posteriormente, com álcool etílico PA. Já nos testes com amostragem no ponto 1, apenas a forma PA foi utilizada.

Os cristais foram analisados quanto à dimensão média, através do equipamento Malvern Mastersizer.

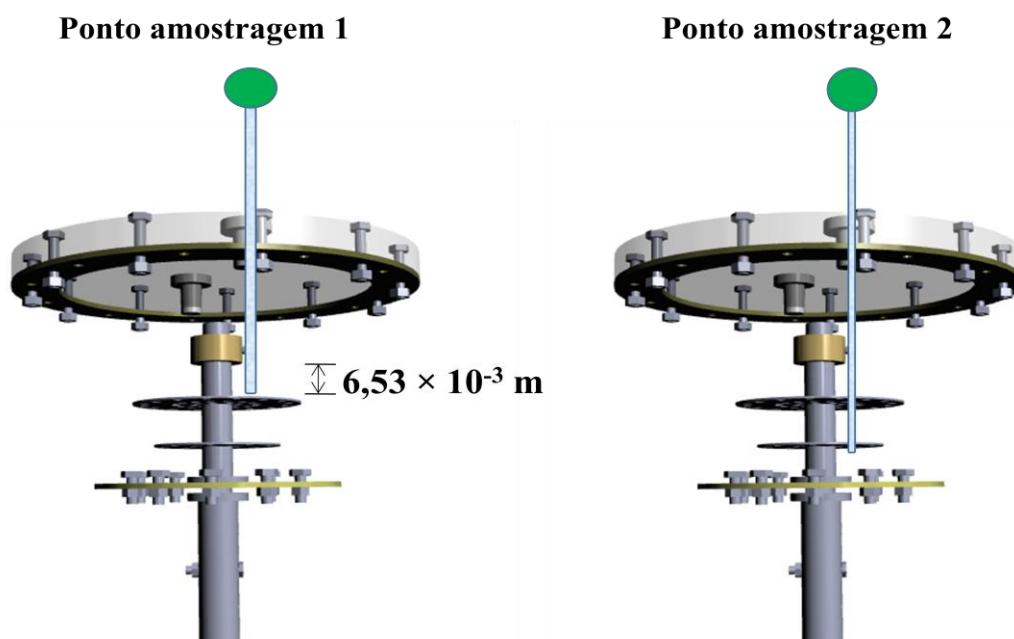


Figura 3.16 – Pontos de amostragem 1 e 2.

3.9.4 – Quantificação dos Resultados

Os ensaios de cristalização, juntamente com os resultados de massa e tamanho médio de cristais, foram também analisados realizando um balanço mássico que considerava a quantidade de lactose presente em solução, desde o soro purificado, passando pelo processo de concentração, até o final do processo de cristalização, que teve suas respectivas amostragens.

Conhecida a densidade do soro de queijo, 1020 kg m^{-3} (TEIXEIRA; FONSECA, 2008), pode-se calcular a massa inicial de soro no início da etapa de concentração. Da quantificação da concentração de lactose, através do método DNS, realizada com uso de um espectrofotômetro, pode-se calcular a massa de lactose inicialmente contida no soro de queijo.

Após a etapa de concentração, em que a água foi evaporada para produzir um aumento na concentração de lactose e atingir uma saturação específica, calculou-se a quantidade de água presente na solução concentrada.

As amostragens das águas mães durante a etapa de cristalização e a utilização do método DNS permitiram a quantificação das concentrações de lactose em solução.

Obtida a concentração de lactose da solução final, e usando densidade experimental da solução ao final do experimento, calculou-se a concentração de lactose em base mássica, ou seja, em $\text{kg de lactose kg de solução}^{-1}$.

A massa de lactose em solução, ao final do processo de cristalização, foi avaliada através da Equação (3.15).

$$m_{lf} = \frac{C_{lbm} m_a}{1 - C_{lbm}} \quad (3.15)$$

sendo C_{lbm} representa a concentração de lactose dissolvida, ao final do processo de cristalização em $\text{kg de lactose kg de solução}^{-1}$, m_a representa a massa de água em solução em kg e m_{lf} a massa de lactose em solução ao final da etapa de cristalização (kg).

Considerando a perda de lactose de lactose na etapa de cristalização como nula, a quantidade de lactose agregada às sementes pode ser calculada pela Equação (3.16).

$$m_{ls} = m_{li} - m_{lf} \quad (3.16)$$

na qual m_{ls} representa a massa de lactose agregada às sementes em kg, m_{lf} a massa de lactose em solução ao final do processo em kg e m_{li} a massa de lactose que estava inicialmente no soro de queijo em kg.

O rendimento (y), em porcentagem, foi então calculado através da Equação (3.17).

$$y = \frac{m_{ls}}{m_s} \times 100 \quad (3.17)$$

em que m_{ls} representa a massa de lactose agregada às sementes em kg e m_s representa a massa de sementes utilizada na etapa de cristalização em kg.

Para avaliação da dimensão média dos cristais (produtos e sementes), foi utilizada inicialmente a Equação (3.18), para o cálculo do número de partículas por unidade de massa.

$$N_p = \frac{1}{\alpha \rho_p} \sum_i \frac{x_i}{d_i^3} \quad (3.18)$$

na qual α representa o fator de forma volumétrico (-), ρ_p a massa específica da lactose em kg m^{-3} , x_i a fração mássica retida em determinada faixa de diâmetro (-) e d_i o diâmetro médio dos cristais (m).

Utilizando a Equação (3.18) foi calculado o número de partículas inseridas nos ensaios de cristalização, na forma de sementes. Foi também avaliada a massa unitária de partícula (kg), assim como o volume unitário de uma partícula (m^3), usando a massa específica da lactose.

A massa unitária de um cristal, produto da etapa de cristalização, foi calculada com uso da Equação (3.19), que relaciona o rendimento do processo com o número de sementes, dado em kg.

$$m_c = \left(\frac{m_s + m_{ls}}{N_s} \right) \quad (3.19)$$

em que m_{ls} representa a massa de lactose agregada às sementes em kg, m_s representa a massa de sementes utilizada no processo de cristalização em kg e N_s o número de partículas inseridas na semeadura.

O diâmetro médio da partícula foi calculado através da Equação (3.20), que representa o diâmetro equivalente da esfera de mesmo volume que a partícula.

$$D_p = \left(\frac{6V_c}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.20)$$

sendo que D_p representa o diâmetro da esfera de mesmo volume que a partícula e V_c o volume da partícula (m^3).

De acordo com Jones (2002), uma forma de calcular a taxa de crescimento dos cristais (G) é por meio da taxa de variação da dimensão característica, aqui associada com o diâmetro médio, como apresentado na Equação (3.21).

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (3.21)$$

3.10 – Processo de Cristalização de Lactose Monitorado pelas Tecnologias FBRM® E PVM®

Foram realizados alguns testes de cristalização de lactose utilizando as tecnologias FBRM® (Focused Beam Reflectance Measurement) e PVM® (Particle Vision Measurement), que são voltadas ao monitoramento *in-situ* de processos que envolvem partículas, emulsões, entre outras possibilidades.

Os testes foram realizados com soluções de soro purificado concentrado e com soluções produzidas com lactose comercial, ambas utilizando alta sementeira (fase densa).

3.10.1 – Tecnologias FBRM® e PVM®

A tecnologia FBRM® usa uma sonda para análise em tempo real do tamanho de partículas no meio de cristalização. Isso possibilita que pesquisadores e operadores de processos industriais monitorem a taxa e o grau de mudança na dimensão e quantidade de cristais, partículas e gotículas, existentes naturalmente em um sistema. O FBRM® G400 foi projetado para pesquisa e desenvolvimento de laboratório, facilitando o melhor entendimento e mais rápida otimização dos processos que intervêm partículas e gotículas, tais como cristalização, trituração úmida e homogeneização de suspensões e emulsões.

Uma fonte de luz laser de estado sólido fornece um feixe contínuo de luz monocromática, que é direcionado para baixo da sonda do FBRM®. Um intrincado conjunto de lentes foca a luz do laser para um ponto extremamente pequeno. Esse ponto focal é cuidadosamente calibrado para ser posicionado na interface entre a janela da sonda e o leito do processo. O controle rigoroso da posição do ponto focal é necessário para uma medição sensível e reproduzível (Figura 3.17).

Um motor de precisão - pneumático ou elétrico - é usado para girar a precisão ótica a uma velocidade constante. A velocidade é cuidadosamente monitorada e controlada em toda a medida para assegurar a máxima precisão nos dados. Sondas Padrão operam para proporcionar 2 m/s de velocidade de varredura fixa. Alguns modelos são capazes de produzir maiores velocidades de varredura e podem ser calibrados para permitir a operação em velocidades diferentes para melhorar o desempenho em aplicações específicas.

A partir da janela da sonda, o feixe focado verifica uma trajetória circular, na interface entre a janela da sonda e o sistema de partículas. Como o feixe focalizado, partículas individuais ou estruturas de partículas vão refletir a luz do laser de volta para a sonda.

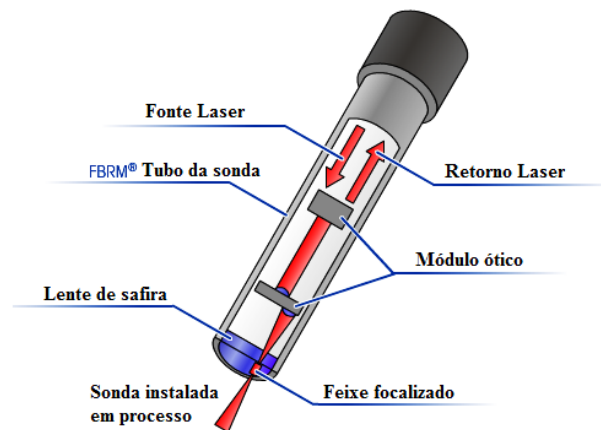


Figura 3.17 – Diagrama esquemático da sonda da tecnologia FBRM® (adaptado de METTLER TOLEDO, 2014).

Partículas e gotas mais próximas da janela da sonda serão localizadas no ponto de varredura focado e gerarão impulsos distintos de retrodifusão da luz refletida. Esses impulsos de luz retrodifundida são detectados pela sonda e traduzidos em comprimentos de acordo com base no simples cálculo da velocidade de varredura (velocidade), multiplicado pela largura de impulso (tempo); um comprimento da corda é simplesmente definido como a distância em linha reta de uma borda de uma partícula ou a estrutura da partícula para outra borda.

Milhares de comprimentos individuais de corda são tipicamente medidos a cada segundo para produzir a Distribuição de Comprimento de Corda, que é a medida fundamental prevista pelo FBRM®. A Distribuição de Comprimento de Corda, como uma "impressão digital" do sistema de partículas, proporciona a capacidade para detectar e monitorar as alterações na dimensão de partículas e contagem de partículas em tempo real (Figura 3.18).

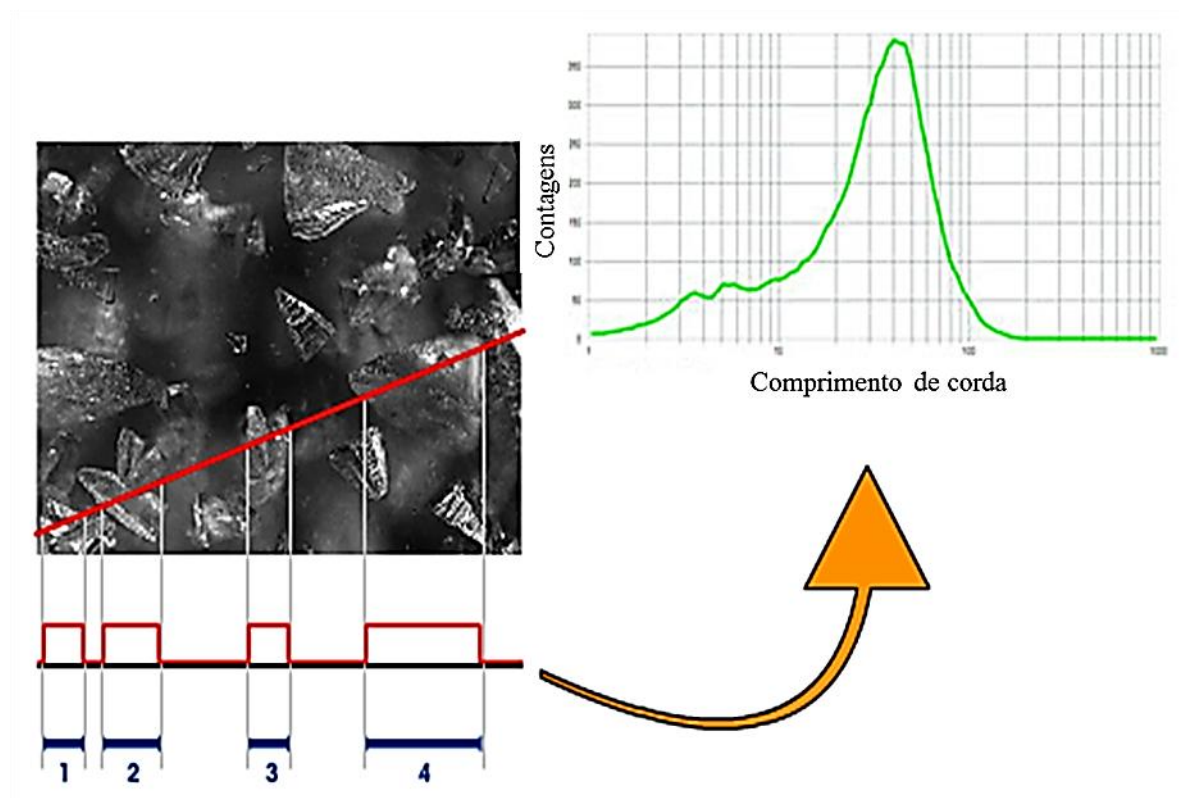


Figura 3.18 – Geração da Distribuição de Comprimento de Corda a partir da tecnologia FBRM® (adaptado de METTLER TOLEDO, 2014).

Note-se que, ao contrário de outras técnicas de análise de tamanho de partícula, com medição FBRM® não há nenhuma hipótese de forma das partículas. Isto permite a medição fundamental a ser utilizada para controlar diretamente as mudanças no sistema de partículas, sem hipóteses matemáticas complexas desnecessárias que poderiam introduzir erros significativos para a medição.

As dimensões da sonda foram 9,5 mm de diâmetro na ponteira (91 mm de comprimento), 14 mm em sua parte média (206 mm de comprimento) e 19 mm em sua parte inicial (400 mm de comprimento). A sonda tem uma capacidade de medida de 0,5 até 2000×10^{-6} m. A lente é construída em safira. Suporta uma faixa de temperatura de 10 a 90°C e pressão 3 a 100 barg (METTLER TOLEDO, 2014).

A tecnologia PVM® é um microscópio de processo para obtenção de imagens em tempo real. Utiliza uma câmera de alta resolução e fonte de iluminação interna para obter imagens de alta qualidade, mesmo em suspensões ou emulsões escuras e concentradas. Não há necessidade de calibração do equipamento, o que permite o conhecimento inicial do comportamento de cristais, partículas e gotículas.

O PVM® é utilizado para identificar rapidamente alterações no tamanho da partícula e ainda na formação, formato e morfologia da gotícula ou partícula. Eventos como precipitação, aglomeração, coalescência ou quebra são identificadas imediatamente e os parâmetros do processo que levaram a tais eventos podem ser identificados. O software de análise de imagem em tempo real mede as dimensões da partícula ou a proporção de detalhes; essas informações cruciais podem ser usadas para desenvolver um processo mais robusto, assegurando um produto com qualidade maior. Tem capacidade de distinguir partículas com até 2 μm , na maioria dos sistemas de partículas e gotículas.

O PVM® é construído com liga-22, altamente resistente, lente de safira, com dimensões de 19 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento, capaz de operar em uma faixa de temperatura de -80°C até 120°C , pressão desde o vácuo até 10 bar (METTLER TOLEDO, 2014).

3.10.2 – Testes de Cristalização

Os testes de cristalização de lactose usando soro de queijo purificado e concentrado foram realizados de forma similar ao descrito na Seção (3.9), visando obter mais informações processuais em tempo real.

Foram realizados também testes com soluções preparadas com lactose comercial, com sementeira específica, que seguiram os procedimentos descritos na Seção (3.6), já utilizando a condição otimizada do PCC nas mesmas condições.

As sondas do FBRM® e PVM® foram inseridas através da tampa de acrílico superior, que foram perfuradas conforme dimensão característica das sondas, acopladas em duas rolhas de vedação poliméricas, que asseguravam a vedação do sistema e parte da sustentação das sondas. Para inserção das sondas no leito (solução) de cristalização, foram feitos furos nos discos de vibração, que respeitavam as dimensões das sondas. As sondas do FBRM® e do PVM® foram posicionadas a uma distância de $94,9 \times 10^{-3}$ e $95,2 \times 10^{-3}$ m, respectivamente, da tampa superior do cristalizador, justamente para que ficassem localizadas na porção central da suspensão na etapa de cristalização.

A Figura 3.19 apresenta o diagrama esquemático do cristalizador já com as sondas inseridas.

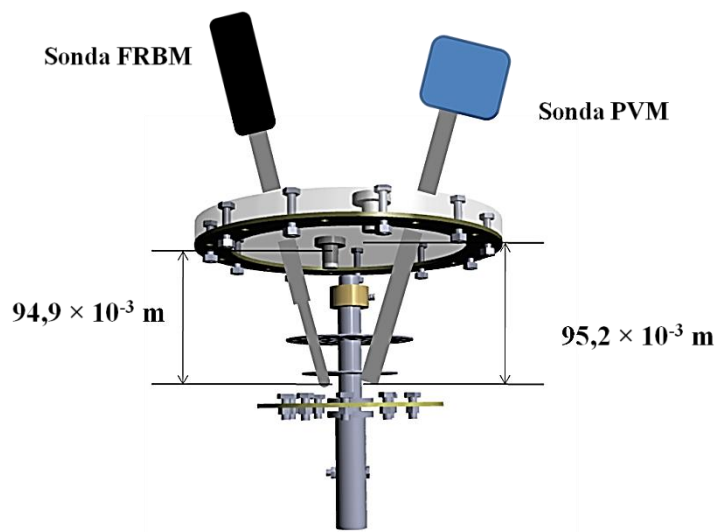


Figura 3.19 – Diagrama esquemático do cristizador de leito vibrado com as sondas do FBRM® e PVM® acopladas.

A Figura 3.20 apresenta a unidade experimental de cristalização para os ensaios de cristalização com as tecnologias FBRM® e PVM®.



Figura 3.20 – Diagrama esquemático do cristizador de leito vibrado com as sondas do FBRM® e PVM® acopladas.

Foram realizados também ensaios de cristalização com uma unidade convencional Easymax®, que é um cristizador com aquecimento elétrico, trabalhando em faixas de temperatura de -40 a 180°C, 2 vasos de cristalização com capacidade de 150 mL, agitação de 30 a 1200 rpm, utilizando agitador mecânico com pás de propulsão, controle da temperatura

interna e sistema de suporte para as sondas PVM® e FBRM®. A Figura 3.21 ilustra a unidade de cristalização convencional utilizada.



Figura 3.21 – Cristalizador Easymax® com as sondas do FBRM® e PVM® acopladas.

Na unidade convencional foram realizados testes com soro de queijo purificado concentrado e com solução preparada com lactose comercial, mantendo as mesmas condições de preparo do processo por vibração, principalmente para efeito de comparação.

Foi realizado o acompanhamento do número de partículas e tamanho de corda das partículas em suspensão e através da tecnologia PBRM® e ausência/presença de cristais e hábito cristalino através da tecnologia PVM®.

Durante alguns experimentos foram realizadas algumas alterações (mudança na carga de semente, ou grau de agitação) nas condições de processo com o intuito de avaliar o comportamento (respostas) do mesmo diante dessas alterações.

O presente capítulo apresentou o material e os métodos utilizados no desenvolvimento do estudo. Foram apresentados os procedimentos dos testes dos planejamentos, purificação do soro de queijo, ensaios de cristalização com soro purificado, com quantificação por amostragem e *in situ*.

O capítulo a seguir irá apresentar os resultados obtidos no estudo realizado e as discussões inerentes a esses.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são abordados os resultados obtidos nos testes preliminares, planejamentos experimentais, testes de cristalização, testes de purificação, testes de cristalização com soro e ensaios de monitoramento em tempo real, assim como o tratamento dos resultados e discussão, baseando-se em literatura apropriada. Descrevem-se, ainda, os resultados obtidos no estudo da etapa de purificação de lactose do soro de queijo seguido de cristalização.

4.1 – Testes Preliminares

Os testes preliminares foram realizados, principalmente, para seleção da quantidade de sementes a ser utilizada no processo de cristalização de lactose em leite vibrado, para operação em fase densa, ou seja, com elevado número de cristais inseridos como sementeira. Os testes foram realizados sob vigorosa agitação.

De acordo com Mullin (2001), o melhor método para a indução da cristalização é a sementeira da solução supersaturada com pequenas partículas do material a ser cristalizado, e é frequentemente utilizado na cristalização industrial (operando em fase densa) para o controle sobre a distribuição de tamanho de cristais, com o objetivo de obtenção da especificação final desejada para o produto.

As sementes de lactose comercial moída foram sendo gradualmente inseridas no leite, em porções de $5,0 \times 10^{-3}$ kg, até o momento em que se notou a redução da fluidização das partículas no leite. Acima de uma porcentagem de sementes, o escoamento das partículas não ocorria de maneira organizada, sendo o padrão de escoamento desejado com aspecto de um leite de jorro. A massa total de sementes incluída no leite, que possibilitou a fluidização, foi de $5,00 \times 10^{-2}$ kg, para um volume de solução saturada de $2,80 \times 10^{-1}$ L.

Os resultados apresentados apontaram uma razão máxima de sementes por volume de solução, que mantinha a fluidização do leite, de $1,79 \times 10^{-1}$ kg de sementes L de solução⁻¹, razão esta que foi utilizada para a quantidade de sementes, em todos os testes de cristalização em fase densa realizados neste estudo.

4.2 – Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Comercial

O Planejamento Composto Central (PCC) utilizando semeadura de lactose comercial foi realizado com o intuito de estudar o processo de cristalização da lactose utilizando o cristalizador de leito vibrado. Foram avaliadas ainda as variáveis significativas do processo buscando identificar o ponto de máximas respostas, dentro da faixa experimental estudada.

4.2.1 – Análise Granulométrica das Sementes

As sementes utilizadas foram obtidas por quarteamento de alfalactose comercial moída (Granulac 200), que consiste em um material particulado com ampla faixa de tamanhos, caracterizado pela grande presença de finos e, possivelmente, núcleos microscópicos agregados à superfície cristalina.

O preparo das sementes foi realizado conforme Seção 3.5.2. Na avaliação da dimensão média, realizada através do Malvern Mastersizer, encontrou-se tal disposição na distribuição do tamanho de partículas. A Figura 4.1 exemplifica a resposta à análise realizada.

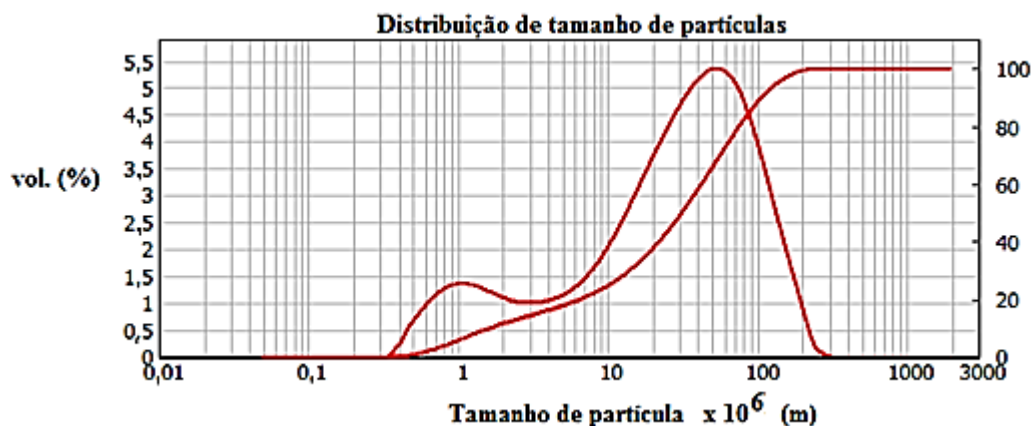


Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partículas de sementes de lactose comercial.

Através da análise em triplicata do diâmetro médio de Sauter (D), foi obtida a dimensão média para as sementes utilizadas nos ensaios de cristalização com semeadura comercial, que foi de $5,346 \pm 0,206 \times 10^{-6}$ m.

4.2.2 – Planejamento Composto Central

O planejamento composto central consistiu em 18 experimentos, sendo 4 réplicas no ponto central. A Tabela 4.1 apresenta a matriz do planejamento experimental e as respostas de rendimento (y), conforme a Equação (3.3), e tamanho médio de cristais (diâmetro de Sauter - D), obtido a partir de análises no equipamento MalverMastersizer. Para cada experimento do planejamento foram quantificadas a massa e a dimensão característica média do produto da cristalização, e maior detalhamento é mostrado no Apêndice B.

Tabela 4.1 – Níveis do planejamento composto central com as respectivas respostas.

Experimento	x_1 (S)	x_2 (Γ)	x_3 (t)	y (%)	$D \times 10^6$ (m)
1	-1(1,25)	-1 (0,62)	-1(1,00)	29,10	4,203
2	1(1,77)	-1(0,62)	-1(1,00)	34,34	4,604
3	-1(1,25)	1(0,98)	-1(1,00)	23,10	4,455
4	1(1,77)	1(0,98)	-1(1,00)	46,24	4,782
5	-1(1,25)	-1(0,62)	1(2,00)	95,14	4,277
6	1(1,77)	-1(0,62)	1(2,00)	125,98	4,581
7	-1(1,25)	1(0,98)	1(2,00)	102,28	4,404
8	1(1,77)	1(0,98)	1(2,00)	119,42	4,132
9 (A)	-1,414 (1,14)	0 (0,80)	0 (1,50)	19,26	4,569
10 (A)	1,414 (1,88)	0 (0,80)	0 (1,50)	119,42	4,590
11 (A)	0 (1,51)	-1,414 (0,54)	0 (1,50)	79,58	4,574
12 (A)	0 (1,51)	1,414 (1,05)	0 (1,50)	66,58	4,384
13 (A)	0 (1,51)	0 (0,80)	-1,414 (0,80)	57,56	4,335
14 (A)	0 (1,51)	0 (0,80)	1,414 (2,20)	77,68	4,476
15 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	82,66	4,142
16 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	74,62	4,352
17 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	73,34	4,411
18 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	77,34	4,251

Nos experimentos do planejamento é notável o decréscimo na dimensão média com o aumento do rendimento percentual. Essa tendência inversa pode ser explicada pelo mecanismo da cristalização e pela possível ocorrência do fenômeno da nucleação secundária, associada com a condição operacional dos experimentos (MULLIN, 2001).

O número de cristais e a área superficial total associada dos cristais têm um significativo impacto na taxa de crescimento linear (SHI et al., 2006).

As respostas obtidas no foram, também, apresentadas em um gráfico que representa o rendimento e o diâmetro de Sauter, obtidos em cada teste experimental realizado para o planejamento. Como mostra a Figura 4.2, o rendimento máximo alcançado no PCC foi 125,98% (Exp. 6) e o mínimo de 19,26% (Exp. 9), e o que resultou em maior diâmetro final alcançou $4,782 \times 10^{-6}$ m (Exp. 4). Os valores médios alcançados para os experimentos do planejamento foram de 72,42% para o rendimento e $4,418 \times 10^{-6}$ m para o diâmetro de Sauter.

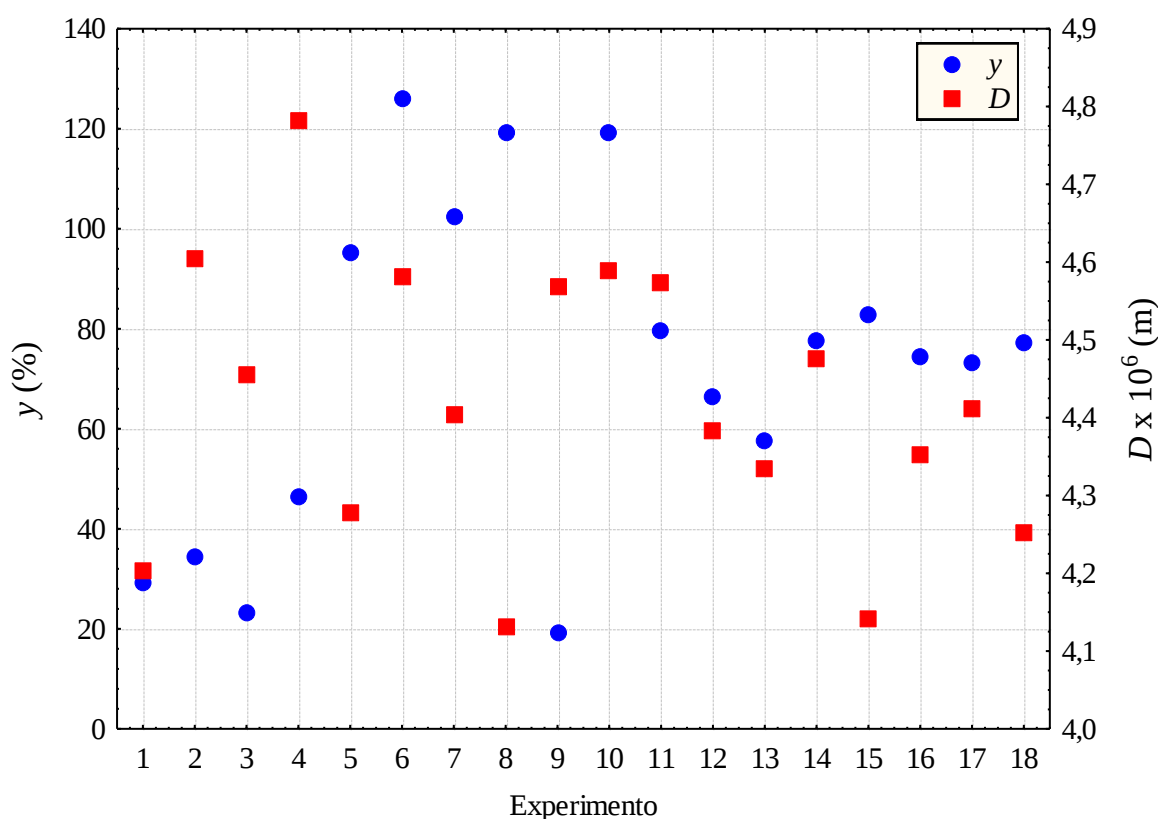


Figura 4.2 – Respostas de rendimento e diâmetro médio final para os experimentos do PCC.

Para o planejamento realizado, a maximização das respostas reflete diretamente na seleção do ponto ótimo operacional. Experimentos individualmente realizados não contemplam um modelo significativo de previsão de respostas, além de induzir a erros como assumir um ponto mais abrangente entre respostas como sendo o ponto ótimo de operação. Ao realizar esse procedimento pode-se obter um ponto próximo ao ponto ótimo, mas com desempenho muito abaixo deste, e até mesmo sobre um máximo local, que seria um falso

ponto ótimo para o processo na faixa de operação trabalhada (MONTGOMERY; CALADO, 2003).

A construção de modelos de previsão de respostas dá abrangência ao processo, não sendo necessária a experimentação em todos os pontos possíveis para o procedimento.

Através do PCC foram calculados os valores de regressão para construção de um modelo de previsão das respostas acompanhadas, que são apresentados na Tabela 4.2 e Tabela 4.3.

Tabela 4.2 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta rendimento.

Fatores	Coeficiente Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	75,78444	3,126321
$x_1(L)$	37,64064	1,914473
$x_2(L)$	-2,01667	2,344740
$x_3(L)$	-0,99206	1,914473
$x_1(Q)$	-0,14667	2,344740
$x_2(Q)$	8,73450	1,914473
$x_3(Q)$	-2,87667	2,344740
x_1 e x_2	-0,66500	2,344740
x_1 e x_3	2,45000	2,344740
x_2 e x_3	0,52500	2,344740

Tabela 4.3 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta diâmetro médio.

Fatores	Coeficiente Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	4,324056	0,066959
$x_1(L)$	-0,051692	0,041004
$x_2(L)$	0,092667	0,050219
$x_3(L)$	-0,013392	0,041004
$x_1(Q)$	0,042417	0,050219
$x_2(Q)$	0,079950	0,041004
$x_3(Q)$	0,005667	0,050219
x_1 e x_2	-0,094000	0,050219
x_1 e x_3	-0,087000	0,050219
x_2 e x_3	-0,081250	0,050219

Os dados de regressão apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 fornecem o ajuste aos pontos experimentais para as repostas rendimento e diâmetro médio final em função das variáveis codificadas: grau de supersaturação, adimensional de vibração e do tempo de cristalização, para a temperatura de operação de 50,0°C e para a faixa operacional selecionada no planejamento.

O ajuste com as variáveis codificadas, para a reposta rendimento (y), é representado pela Equação (4.1), cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,9809.

$$\begin{aligned} \hat{y}_y = & 75,78 + 37,64x_1 - 0,99x_2 + 8,73x_3 - 2,01x_1^2 - 0,14x_2^2 - 2,88x_3^2 \\ & - 0,66x_1x_2 + 2,45x_1x_3 + 0,52x_2x_3 \end{aligned} \quad (4.1)$$

O ajuste com as variáveis codificadas, para a reposta diâmetro médio final (D), é representado pela Equação (4.2), cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,7009.

$$\begin{aligned} \hat{y}_D = & 4,324 - 0,052x_1 - 0,013x_2 - 0,079x_3 + 0,093x_1^2 + 0,042x_2^2 \\ & + 0,005x_3^2 - 0,094x_1x_2 - 0,087x_1x_3 - 0,081x_2x_3 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Para o modelo da reposta rendimento foi observada a grande influência da variável codificada x_1 (que reflete a supersaturação) no rendimento do processo, efeito esse que foi dominante aos fatores lineares. Com relação às variáveis quadráticas, a variável codificada x_3 exerce influência de destaque (negativa) na resposta aos demais. Provavelmente o maior tempo de operação acarrete em nucleação secundária, com fratura seguida de separação de parte dos cristais.

No modelo da reposta diâmetro médio final, observou-se grande influência das variáveis x_1 e x_3 , quadrática e linear negativo, respectivamente, mas, destacadamente, há predominante efeito da associação das variáveis na resposta final, principalmente nas associações que incluem a variável x_2 , que representa o adimensional de vibração, ou seja, o grau de agitação no processo de cristalização.

A análise dos resíduos é imprescindível para avaliar se estes foram independentes e identicamente distribuídos, ou seja, se eles não indicam uma grande variabilidade ou mesmo tendências. Foi realizada a análise de resíduos quanto aos parâmetros de regressão das respostas rendimento e diâmetro médio, conforme apresentado nas Figuras 4.3 e 4.4.

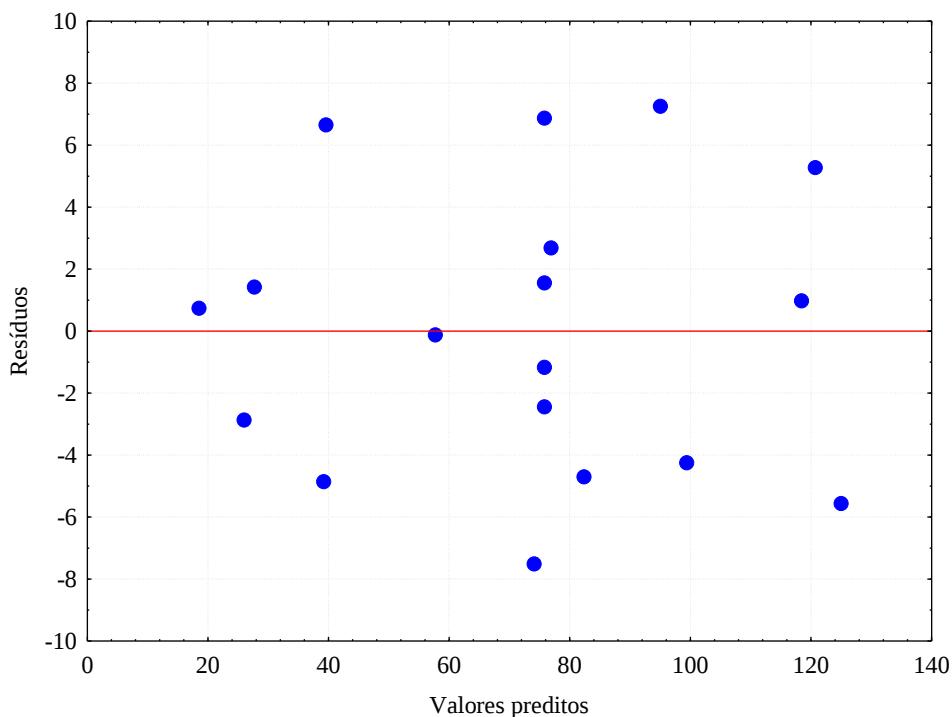


Figura 4.3 – Análise de resíduos para os fatores de regressão da resposta rendimento.

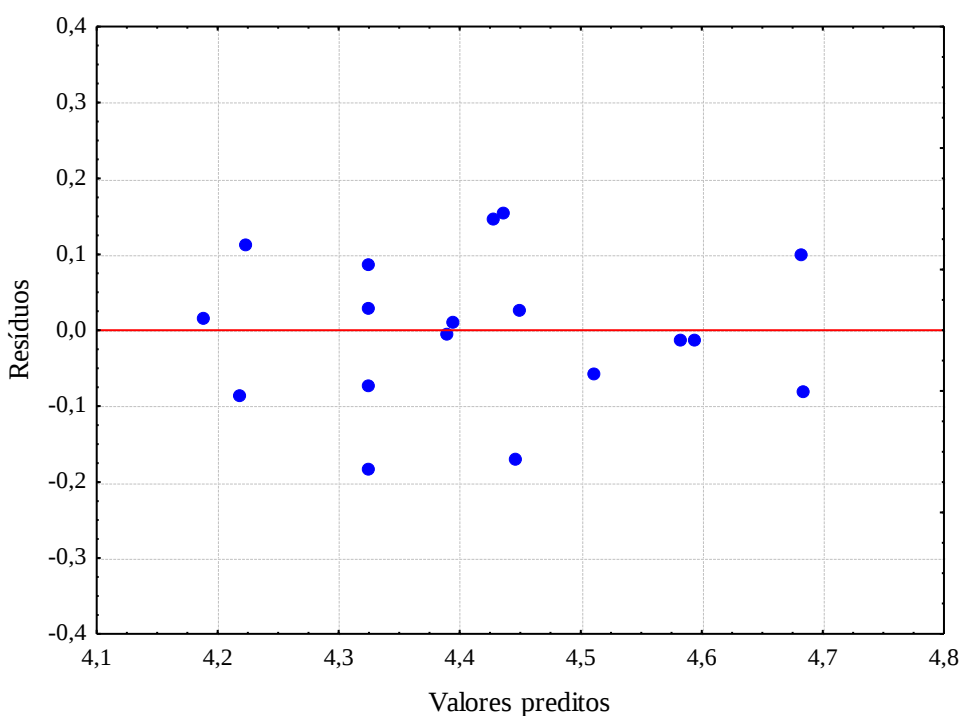


Figura 4.4 – Análise de resíduos para os fatores de regressão da resposta diâmetro médio final.

Analisando os pontos dos gráficos de resíduos, nota-se uma distribuição uniforme em torno da linha de resíduo zero, o que indica a ausência de um comportamento tendencioso no ajuste dos resultados experimentais.

Através da disposição dos valores preditos em função dos valores observados, para as respostas rendimento e diâmetro médio final, como apresentado nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente, verifica-se a ausência de indicação que contrarie o pressuposto da normalidade dos resíduos em relação aos coeficientes de regressão para as duas respostas no planejamento.

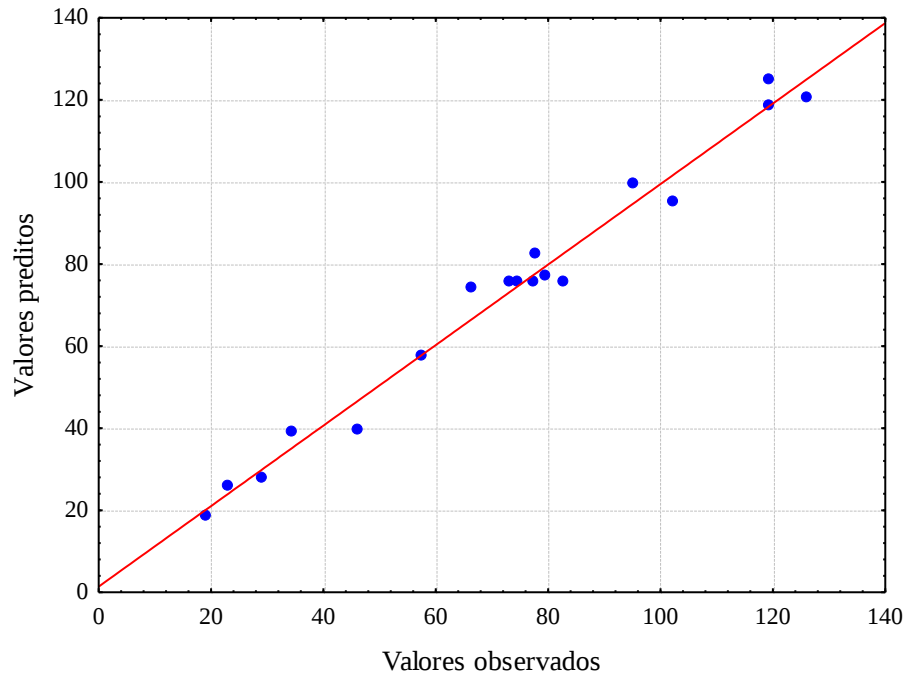


Figura 4.5 – Valores preditos versus observados para os fatores de regressão da resposta rendimento.

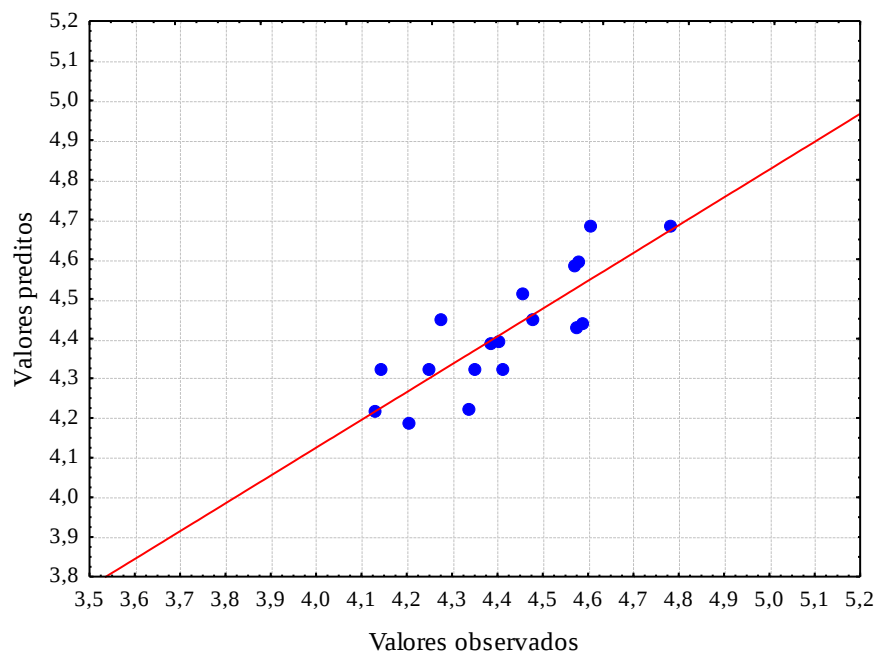


Figura 4.6 – Valores preditos versus observados para os fatores de regressão da resposta diâmetro médio final.

Para um nível de significância p estipulado para o planejamento de 10%, foi realizada uma análise dos efeitos significativos do processo de cristalização de lactose com semente de lactose comercial, através do planejamento experimental, para as respostas rendimento e diâmetro médio.

Excluindo um a um os efeitos que apresentaram o maior valor de p observado dentre aqueles que estão fora do p estipulado, que para o planejamento foi de 10 %, obtiveram-se as Tabelas 4.4 e 4.5, que apresentam os efeitos principais e os de interação das variáveis, em que os termos lineares são associados à letra L e os quadráticos à letra Q , para as repostas rendimento e diâmetro médio de Sauter, alcançando coeficientes de correlação quadráticos (r^2) de 0,9720 e 0,6104, respectivamente.

Tabela 4.4 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta rendimento.

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Nível p observado</i>
<i>Média</i>	72,42444	0,000000
x_1 (L)	75,28127	0,000000
x_3 (L)	17,46900	0,000117

Tabela 4.5 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta diâmetro médio final.

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Nível p observado</i>
<i>Média</i>	4,356111	0,000000
x_1 (Q)	0,185333	0,071103
x_3 (L)	0,159901	0,058344
x_1 e x_2	-0,188000	0,067639
x_1 e x_3	-0,174000	0,087724
x_2 e x_3	-0,162500	0,108131

Observou-se que, para a resposta rendimento, foram significativas as variáveis x_1 linear e x_3 linear, que são representativas do grau de supersaturação e do tempo de cristalização. Elas representaram efeito significativo no processo de cristalização, principalmente em sua forma linear, mas não dominante, ou seja, as variáveis que não se mostraram significativas dentro do nível de significância estipulado não podem ser simplesmente excluídas ou adotadas a esmo.

Para a resposta diâmetro médio final, foram significativas as variáveis x_1 quadrática, x_3 linear, e $x_1 \cdot x_2$; $x_1 \cdot x_3$; $x_2 \cdot x_3$ associadas, sendo representativas de todas as variáveis independentes estudadas, para as respostas acompanhadas e faixa experimental selecionada. O nível de supersaturação apresenta-se em sua forma quadrática, o que representa a grande interferência desta variável na resposta acompanhada. A associação entre elas reflete-se principalmente na inobservância das respostas quando analisadas separadamente, não sendo conveniente, portanto, analisá-las separadamente para a faixa experimental estudada.

Através desse resultado conclui-se que os fatores – grau de supersaturação, adimensional de vibração e tempo de cristalização de lactose em leite vibrado com semente de lactose comercial – foram significativos na operação, quando as variáveis acompanhadas são o rendimento e o diâmetro médio final, e que as mesmas têm grande interação, não sendo indicado analisá-las separadamente.

Usando os modelos propostos para as respostas associadas, foram obtidas as superfícies de resposta do planejamento a partir dos fatores independentes, usando as Equações (4.1) e (4.2).

A Figura 4.7 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e adimensional de vibração para a resposta rendimento (y).

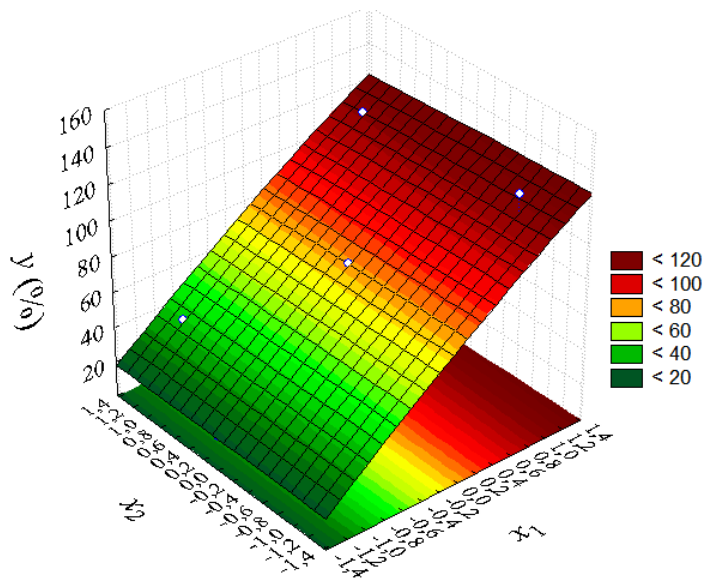


Figura 4.7 - Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e adimensional de vibração.

Observou-se significativo aumento no rendimento do processo com acréscimo no grau de supersaturação da solução, independentemente do nível do adimensional de vibração

utilizado. Para níveis extremos do grau de supersaturação, observaram-se maiores respostas para menores níveis de agitação.

A Figura 4.8 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e tempo de cristalização para a resposta rendimento (y).

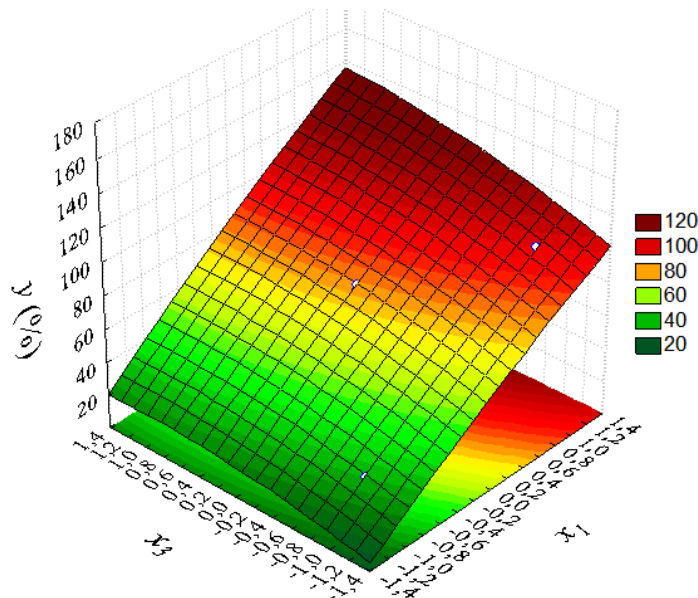


Figura 4.8 - Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo.

Através da Figura 4.8, nota-se novamente o aumento no rendimento do processo com o aumento do grau de supersaturação, principalmente para maiores tempos de processo.

A Figura 4.9 apresenta o efeito das variáveis codificadas do adimensional de vibração e tempo de cristalização para a resposta rendimento (y).

A observação da Figura 4.9 mostra um aumento da produtividade associado à diminuição do adimensional de vibração e aumento do tempo de processo.

A Figura 4.10 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e adimensional de vibração para a resposta diâmetro médio final (D).

Verifica-se, pela Figura 4.10, uma inversão de tendências de acordo com as condições operacionais. O tamanho médio final dos cristais é aumentado em altos níveis de agitação, quando a operação se dá em baixos níveis de supersaturação. Mas em baixos níveis de agitação/vibração essa tendência se inverte, sendo mais eficiente a operação em altos níveis de supersaturação. A explicação para as tendências pode ser baseada nas condições operacionais, sendo que ambas desfavorecem o processo de nucleação e favorecem o crescimento cristalino.

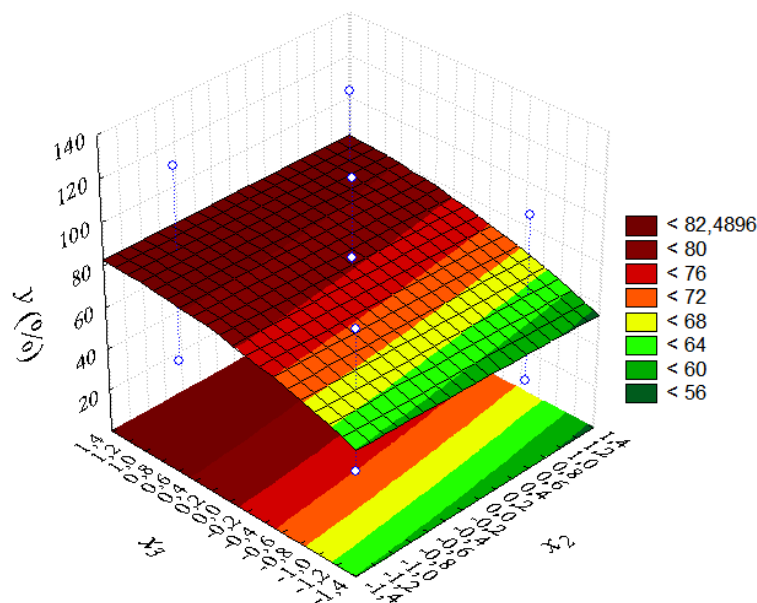


Figura 4.9 - Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo.

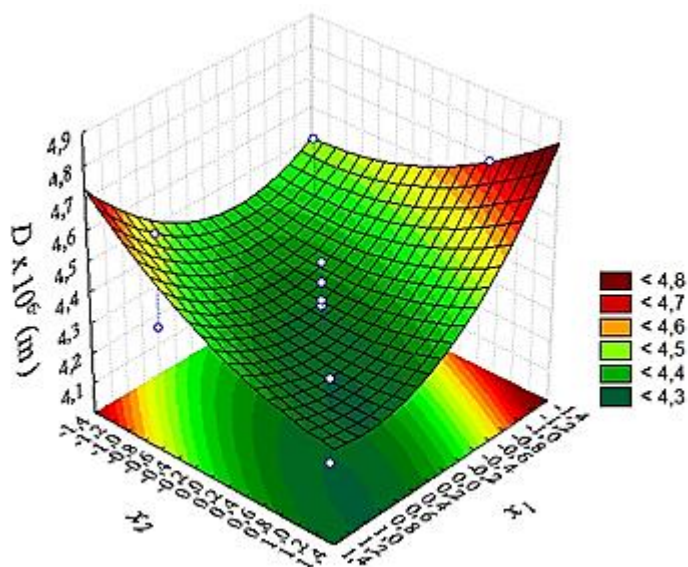


Figura 4.10 - Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e adimensional de vibração.

A Figura 4.11 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e tempo de cristalização para a resposta diâmetro médio final (D).

Na Figura 4.11 verifica-se significativo aumento na dimensão média dos produtos da cristalização quando a operação ocorre em elevados tempos de cristalização e baixos níveis de

concentração da solução. Quando a operação de cristalização se dá em um intervalo menor, altos graus de supersaturação são propícios para o aumento da dimensão média final.

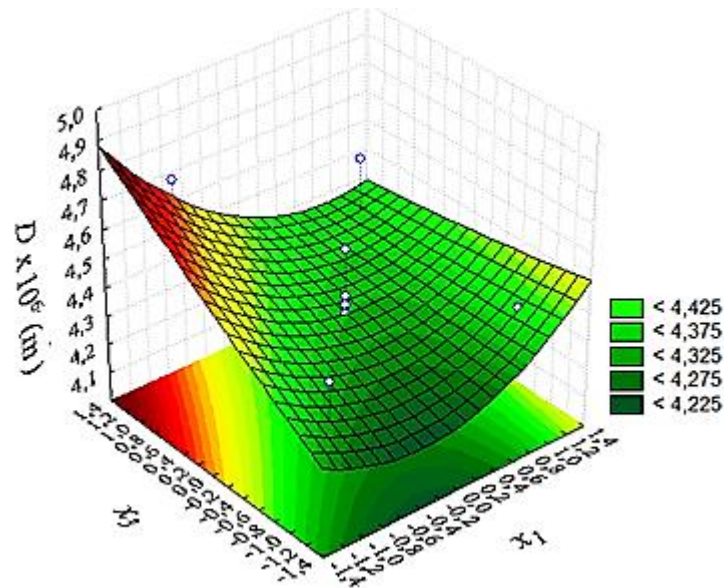


Figura 4.11 - Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo de cristalização.

O efeito das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo de cristalização para a resposta diâmetro médio final (D) é apresentado na Figura 4.12.

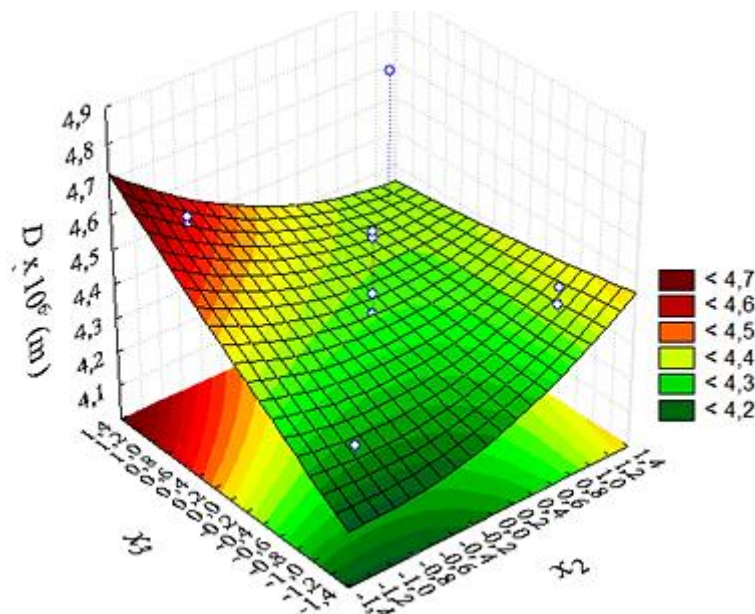


Figura 4.12 - Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis adimensional de vibração e tempo de cristalização.

Observou-se significativo aumento no diâmetro médio final para operação com maiores tempos processuais e baixos adimensionais de vibração. Quando a operação se dá em tempos menores, cristais com maiores dimensões são obtidos com o aumento da agitação da suspensão no leito de cristalização.

4.2.3 – Otimização Operacional

Muitos fatores, incluindo a concentração, temperatura, viscosidade da solução, a intensidade da agitação, têm impacto no processo de cristalização. Para se obter lactose de alta qualidade de forma eficiente, a cristalização deve ser otimamente controlada (SHI et al., 2006).

Usando modelos de previsão de resposta das variáveis independentes associadas, expressos pelas Equações (4.1) e (4.2), utilizando o programa Statistica 7, foi realizada a otimização do processo de cristalização de lactose com semente comercial, para a faixa de operação utilizada.

O sistema de otimização utiliza os dois modelos de previsão de forma conjugada, resultando em um ponto de otimização simétrico e significativo para as duas respostas acompanhadas, conforme apresenta Figura 4.13.

O modelo de otimização foi construído para obtenção de 100 pontos de simulação. O nível de desejabilidade utilizado foi de 1,0 para o ponto de máxima resposta, 0,5 para a média obtida e 0,0 para o menor valor obtido para cada uma das repostas do planejamento. O propósito foi de maximização das repostas rendimento (y) e diâmetro médio final de cristais (D).

O processo de otimização, conforme apresentado na Figura 4.13, resultou nas repostas codificadas de +1,414 para o grau de supersaturação, relativo ao ponto axial máximo do planejamento, -1,301 para o adimensional de vibração, e +1,414 para o tempo de cristalização, representando novamente a região axial do planejamento, para a faixa de operação adotada.

As condições preditas como as geradoras de máximas repostas, em relação às variáveis reais, apresentam valores de $S=1,88$, $\Gamma=0,566$ e $t=2,2$ h.

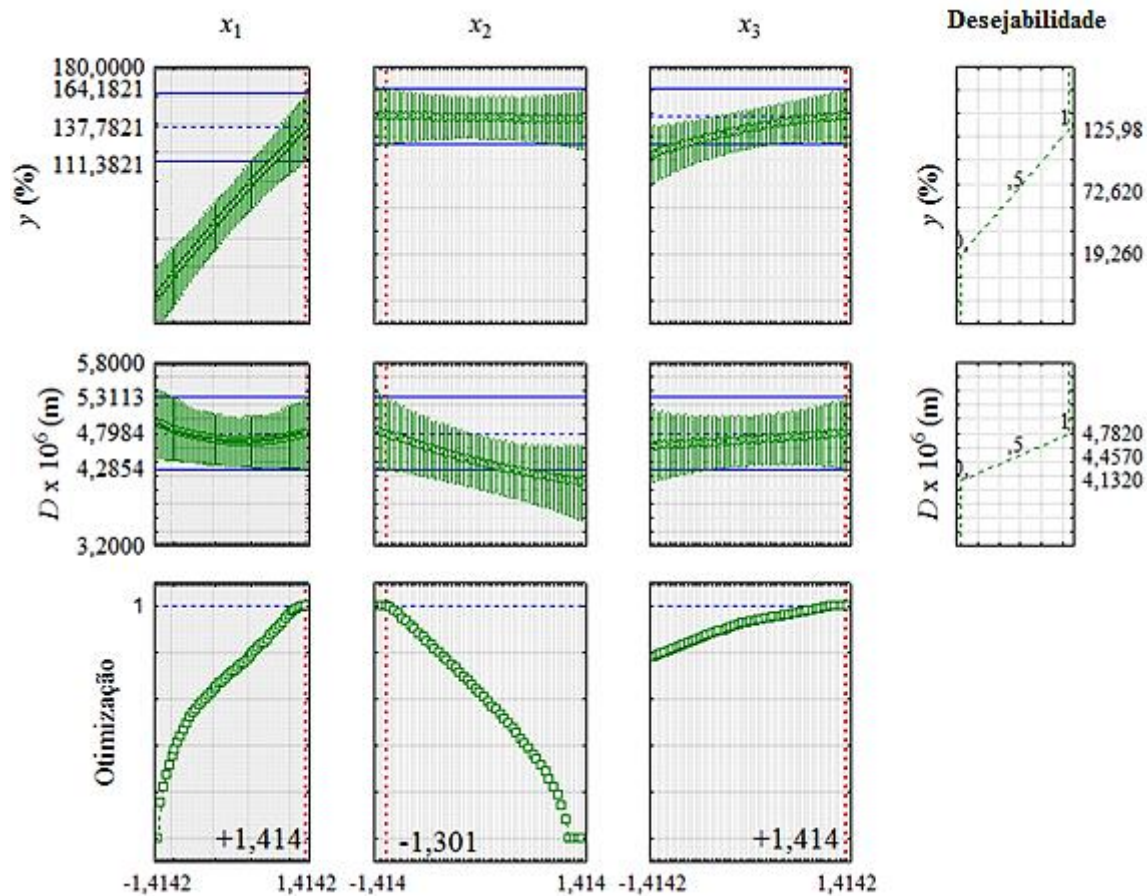


Figura 4.13 – Esquema do processo de otimização para as respostas rendimento e diâmetro médio final.

Levando em conta a temperatura de operação de 50,0°C, a concentração da solução descrita pela supersaturação predita é de 85,16 kg de lactose 100 kg de água⁻¹. O adimensional descrito resulta em uma taxa de agitação de 323 rpm.

Os valores preditos para as respostas associadas rendimento e diâmetro médio final, quando utilizadas as condições propostas pela otimização para as variáveis independentes, foram 137,78 % e $4,798 \times 10^{-6}$ m, respectivamente.

As condições descritas pela otimização ($S=1,88$, $\Gamma=0,566$ e $t=2,2$ h) foram testadas experimentalmente, utilizando sementeira e temperatura similar a dos testes do planejamento, resultando nas respostas de $138,96 \pm 3,22$ % para o rendimento (y) e $4,757 \pm 0,092 \times 10^{-6}$ m para o diâmetro médio final (D), que representam bons resultados comparado aos valores preditos, com desvios de 0,85% e 0,86 %, respectivamente.

A Figura 4.14 apresenta os resultados relativos às respostas rendimento e diâmetro médio final para os experimentos do PCC, resultados preditos na condição otimizada e experimentos utilizando a condição otimizada.

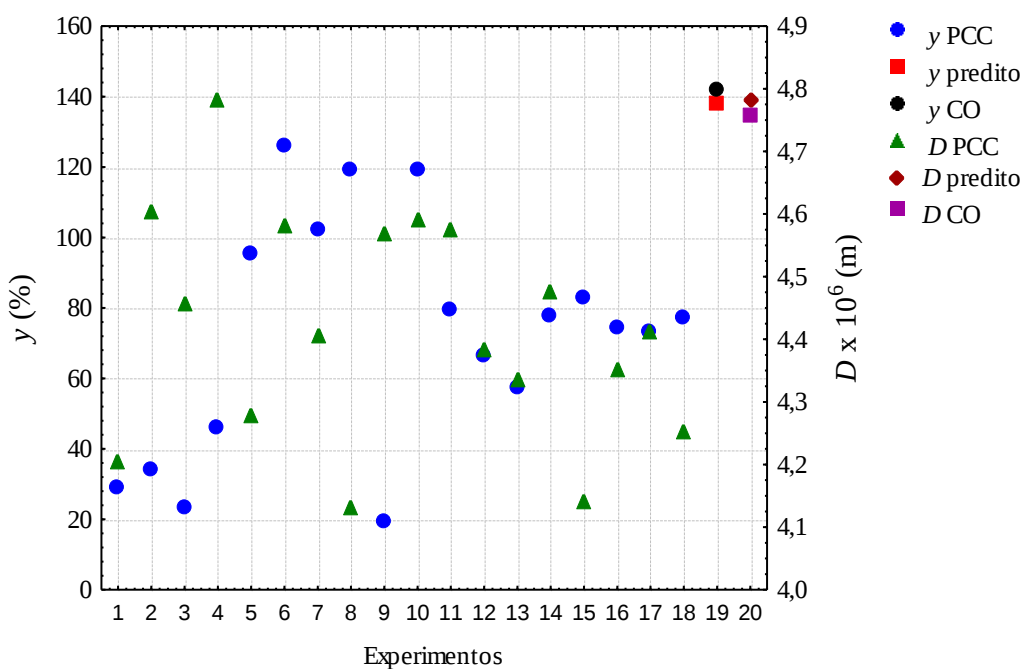


Figura 4.14 – Respostas para o rendimento e diâmetro médio para o PCC e condição otimizada (CO).

Os resultados claramente apresentam a proximidade dos resultados obtidos pelos experimentos na condição otimizada às repostas preditas, mas evidencia mais a efetividade da otimização operacional, na qual se obtêm respostas bem maiores que as médias obtidas na execução do planejamento.

Na condição otimizada, observa-se um equilíbrio entre rendimento e diâmetro de produtos, contrariando a tendência obtida no planejamento, a qual sempre apresentava uma resposta em desequilíbrio com o requerido. No planejamento é notável o decréscimo na dimensão média com o aumento no rendimento percentual. Essa tendência inversa pode ser explicada pelo mecanismo da cristalização e pela possível ocorrência do fenômeno da nucleação, associada com a condição operacional dos experimentos. Na otimização há a minimização dos fenômenos de nucleação e obtenção da estabilidade entre rendimento e tamanho cristalino.

Observa-se uma diminuição do tamanho médio dos cristais, mesmo nos experimentos que operam na condição otimizada, com relação ao tamanho médio das sementes inseridas no início do processo, que foi de $5,346 \pm 0,206 \times 10^{-6}$ m. Essa tendência pode estar relacionada à configuração das sementes utilizadas, composta basicamente por lactose moída comercial.

Imagens capturadas das sementes de lactose comercial utilizadas nos experimentos de cristalização com sementeira comercial são apresentadas na Figura 4.15.

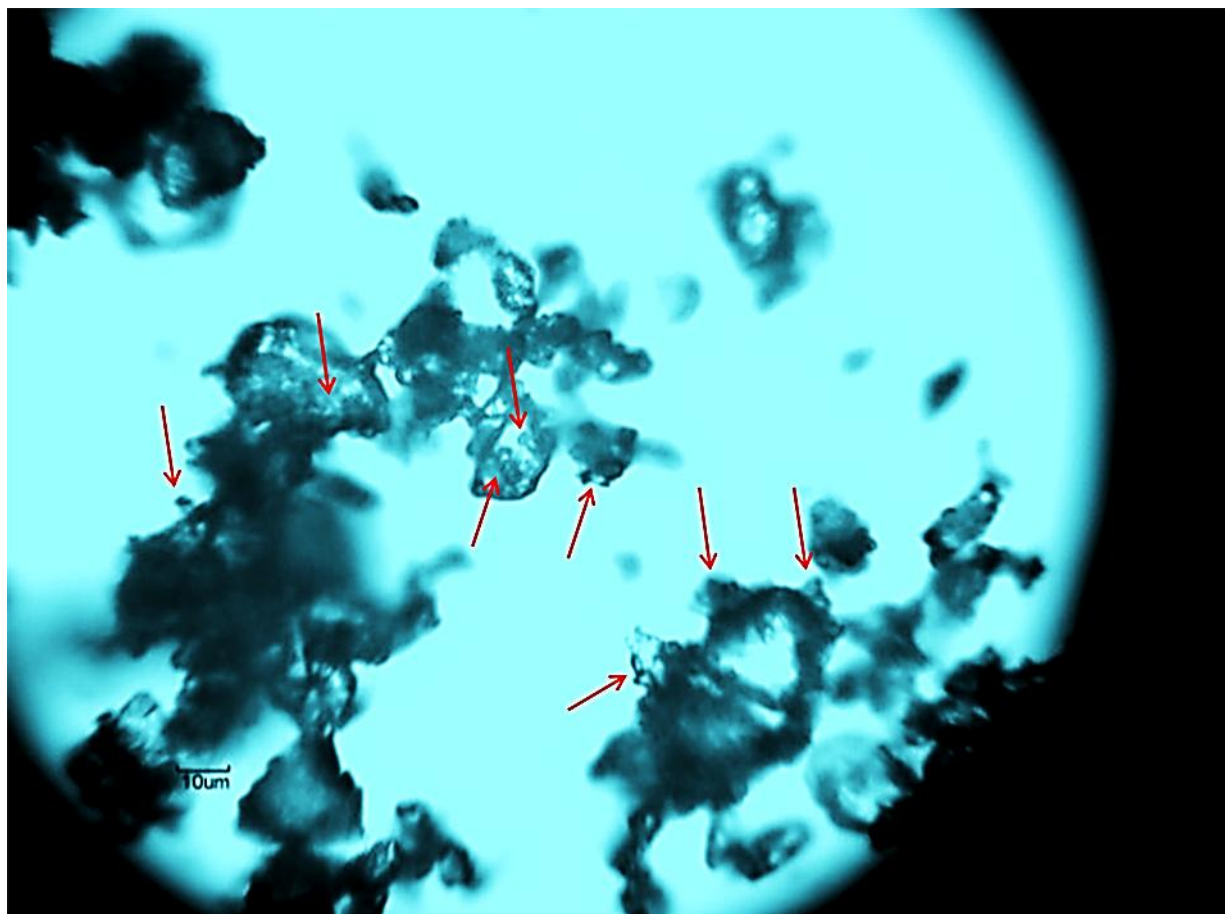


Figura 4.15 – Captura realizada dos cristais de sementeira utilizados nos testes de cristalização de lactose com sementeira comercial.

Os cristais de lactose comercial utilizados como sementeira apresentam microestruturas aderidas na superfície dos cristais triturados, conforme apresentado na Figura 4.14, cujo surgimento provável deva ser causado pelo próprio processo de moagem na quebra da estrutura cristalina. Essas micropartículas aderidas são quantificadas juntamente ao cristal, ao qual estão aderidas, no equipamento MalvernMastersizer, e não individualmente. Ao serem dispostas em solução na operação de cristalização, devido à vibração imposta, as microestruturas aderidas se desprendem formando novos núcleos de cristalização (em grande quantidade), o que ainda controla a distribuição de tamanho de partículas, mas influencia a geração de uma dimensão média bem menor (MULLIN, 2001).

Tal tendência pode ser comprovada pelos resultados de rendimento obtidos, que são maiores que 130 %, ou seja, em uma operação na região metaestável, com o rendimento obtido, a dimensão média deveria aumentar.

A Figura 4.16 apresenta capturas realizadas dos cristais de lactose comercial, que comprovam a afirmação.

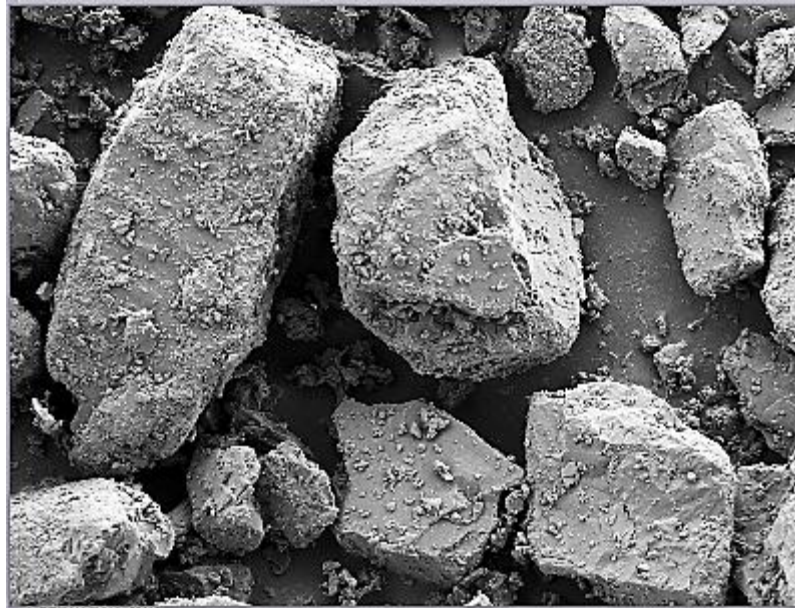


Figura 4.16 – Captura ilustrativa dos cristais de Granulac 200 (MEGGLE, 2014).

Não se pode também excluir os fenômenos de nucleação, que mesmo controlados pela faixa de operação adotada, não podem ser extintos (GARSIDE; SHAH, 1980). A nucleação secundária tem atuação restrita para leitos tipo vibrado, porém devido à grande massa de sementes utilizada nos experimentos (fase densa), com toda certeza exerce grande influência no processo, principalmente em altas taxas de agitação, que proporcionam maior impacto cristal-cristal e cristal-cristalizador.

4.3 – Planejamento Composto Central Utilizando Semeadura Específica

O planejamento composto central (PCC) com semeadura específica foi realizado com o intuito de estudar o processo de cristalização de lactose utilizando cristalizador leito vibrado, com sementes produzidas a partir de solução supersaturada obtida por resfriamento. Foram avaliadas ainda as variáveis significativas do processo e o ponto de máximas respostas, para a faixa experimental estudada.

4.3.1 – Análise Granulométrica das Sementes

As sementes de alfactose obtidas pelo resfriamento de soluções saturadas preparadas com lactose comercial, sem processo de sementeira, foram quantificadas quanto à dimensão média de Sauter, utilizando o equipamento MalvernMastersizer.

Na avaliação, a distribuição do tamanho de partículas é exemplificada na Figura 4.17.

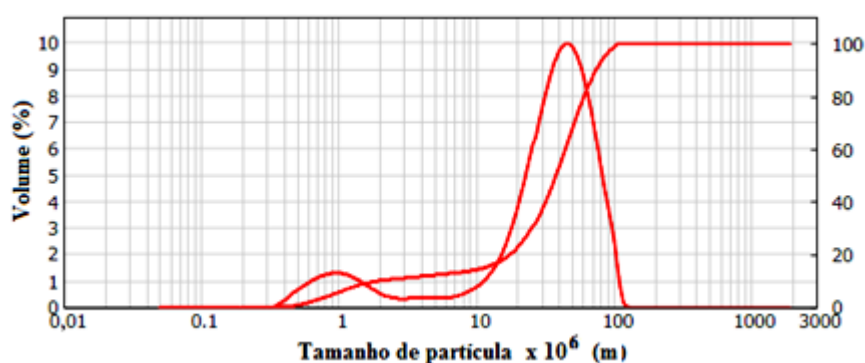


Figura 4.17 – Distribuição de tamanho de partículas da sementeira específica.

Através da análise do diâmetro médio de Sauter (D), foi obtida a dimensão média para as sementes utilizadas nos ensaios de cristalização com sementeira específica, que foi de $5,612 \pm 0,050 \times 10^{-6}$ m.

4.3.2 – Análise de Microscopia das Sementes

As sementes produzidas para utilização nos testes de cristalização com sementeira específica foram analisadas microscopicamente através de capturas realizadas com o auxílio de um microscópio e uma câmera de alta resolução, com aumento de 40x. O aspecto das sementes é mostrado na Figura 4.18.

Os testes com sementeira específica foram realizados principalmente para melhor monitoramento da sementeira, já que os cristais produzidos tinham geometria uniforme e não foram moídos, e para verificação da influência das micropartículas geradas durante o processo de moagem que ficavam agregadas à superfície dos cristais de lactose comercial.

A Figura 4.18 apresenta estruturas cristalinas mais bem definidas, ausente de quebras e rupturas superficiais e axiais, e com minimização das microestruturas de agregação superficiais, quando comparadas aos cristais de lactose comercial utilizados como sementeira no outro planejamento.

Esperava-se, com essa sementeira específica, uma menor influência das micropartículas no tamanho médio final, mesmo que com menor rendimento, visto que a área superficial por unidade de massa sofreu significativo decréscimo devido ao aumento da dimensão das sementes.

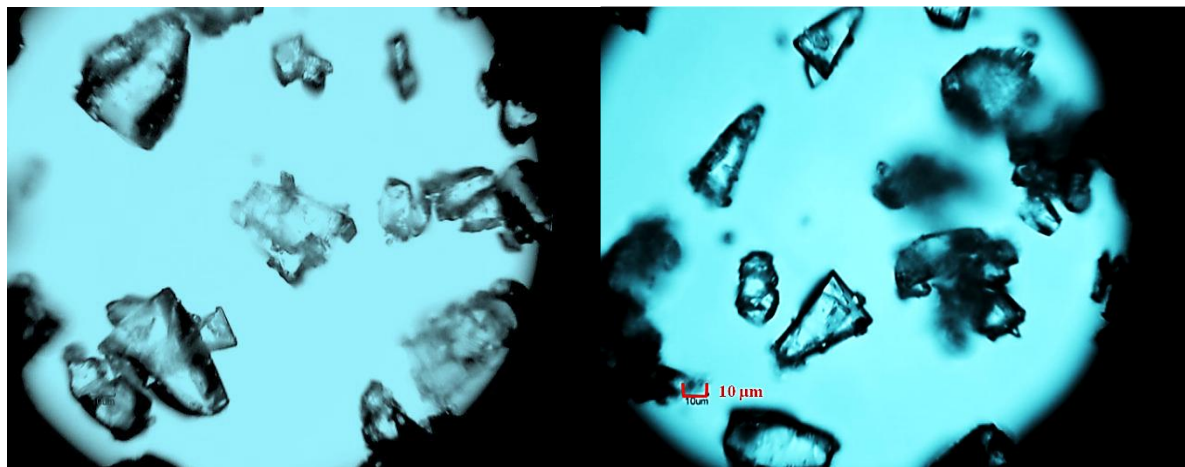


Figura 4.18 – Capturas microscópicas dos cristais utilizados nos testes com sementeira específica.

4.3.3 – Planejamento Composto Central

Para o planejamento composto central com sementeira específica foram realizados 18 experimentos com 4 réplicas no ponto central. A matriz do planejamento experimental com as respostas de rendimento (y), conforme a Equação (3.3), e tamanho médio de cristais (diâmetro de Sauter - D), obtido a partir de análises no equipamento MalverMastersizer, é apresentada na Tabela 4.6. Para cada experimento do planejamento foram quantificadas a massa e a dimensão característica média do produto da cristalização, cujo maior detalhamento é apresentado no Apêndice C.

Verifica-se a diminuição de rendimento em relação ao processo com sementeira de lactose comercial, fenômeno que já era previsto devido à diminuição da área disponível para agregação das moléculas de lactose (JONES, 2002). Outro fator determinante observado foi o aumento da dimensão média final dos cristais, em relação à sementeira realizada, em vários experimentos do planejamento, o que mostra a interferência da configuração das sementes na cristalização de lactose.

Tabela 4.6 – Níveis do planejamento composto central com semeadura específica com as respectivas respostas.

Experimento	x_1 (S)	x_2 (Γ)	x_3 (t)	y (%)	$D \times 10^6$ (m)
1	-1(1,25)	-1 (0,62)	-1(1,00)	11,72	6,780
2	1(1,77)	-1(0,62)	-1(1,00)	33,04	6,031
3	-1(1,25)	1(0,98)	-1(1,00)	9,72	5,598
4	1(1,77)	1(0,98)	-1(1,00)	20,62	6,120
5	-1(1,25)	-1(0,62)	1(2,00)	77,58	6,823
6	1(1,77)	-1(0,62)	1(2,00)	90,11	8,138
7	-1(1,25)	1(0,98)	1(2,00)	70,80	6,871
8	1(1,77)	1(0,98)	1(2,00)	82,40	6,221
9 (A)	-1,414 (1,14)	0 (0,80)	0 (1,50)	2,92	6,204
10 (A)	1,414 (1,88)	0 (0,80)	0 (1,50)	107,34	8,248
11 (A)	0 (1,51)	-1,414 (0,54)	0 (1,50)	48,56	6,360
12 (A)	0 (1,51)	1,414 (1,05)	0 (1,50)	30,96	7,063
13 (A)	0 (1,51)	0 (0,80)	-1,414 (0,80)	38,32	6,132
14 (A)	0 (1,51)	0 (0,80)	1,414 (2,20)	68,68	5,985
15 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	56,04	6,908
16 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	54,30	6,210
17 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	58,94	7,108
18 (C)	0 (1,51)	0 (0,80)	0 (1,50)	53,34	6,004

O rendimento máximo alcançado no PCC com semeadura específica foi de 107,34% (Exp. 10) e o mínimo de 2,92% (Exp. 9), e o que resultou em maior diâmetro final alcançou $8,248 \times 10^{-6}$ m (Exp. 10). Os valores médios alcançados para os experimentos do planejamento foram de 55,13% para o rendimento e $6,923 \times 10^{-6}$ m para o diâmetro de Sauter.

Os resultados obtidos para as respostas rendimento e diâmetro médio final no PCC são apresentados na Figura 4.19.

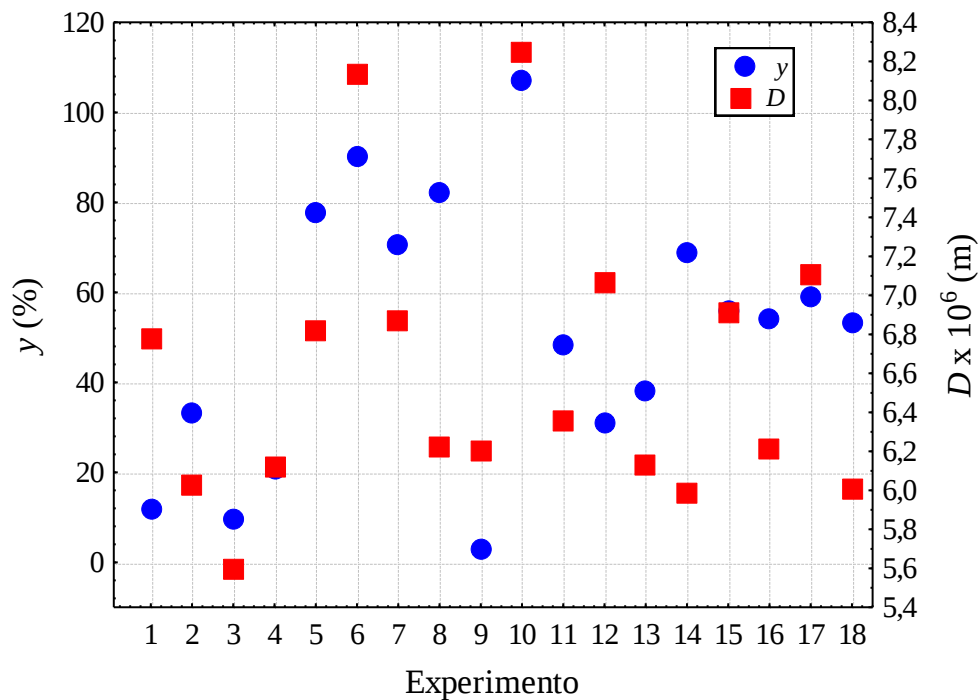


Figura 4.19 – Respostas de rendimento e diâmetro médio final para os experimentos do PCC com semeadura específica.

Foi apresentada uma configuração similar à dos testes com semeadura comercial, com exceção de dois experimentos (Exp. 6 e 10), que apresentaram equilíbrio significativo com relação a ambas respostas rendimento e diâmetro médio, alcançando altos valores.

Há nesse caso uma predisposição a relacioná-los como pontos de máxima reposta. Tal comportamento será verificado pela otimização operacional das duas respostas acompanhadas (y e D) em paralelo.

Através do PCC realizado, foram calculados os valores de regressão para construção de um modelo de previsão das respostas associadas, que são apresentados na Tabela 4.7 e Tabela 4.8.

Utilizando os dados dos coeficientes de regressão para as respostas rendimento e diâmetro médio final, foram construídos modelos de previsão de respostas, em função dos fatores independentes em suas formas linear, quadrática e interações, para a faixa experimental e demais condições operacionais adotadas.

Tabela 4.7 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta rendimento.

Fatores	Coeficiente Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	54,95917	2,378152
$x_1(L)$	32,78852	1,456315
$x_2(L)$	0,78125	1,783614
$x_3(L)$	-4,48335	1,456315
$x_1(Q)$	-6,90375	1,783614
$x_2(Q)$	8,27379	1,456315
$x_3(Q)$	-0,03375	1,783614
x_1 e x_2	-0,00875	1,783614
x_1 e x_3	-1,01125	1,783614
x_2 e x_3	-1,41875	1,783614

Tabela 4.8 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta diâmetro médio.

Fatores	Coeficiente Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	6,590056	0,310193
$x_1(L)$	0,534554	0,189954
$x_2(L)$	0,285417	0,232645
$x_3(L)$	-0,163984	0,189954
$x_1(Q)$	0,028167	0,232645
$x_2(Q)$	0,019176	0,189954
$x_3(Q)$	-0,298333	0,232645
x_1 e x_2	-0,097000	0,232645
x_1 e x_3	0,111500	0,232645
x_2 e x_3	-0,086750	0,232645

O ajuste com as variáveis codificadas, para a resposta rendimento (y), é representado pela Equação (4.3), cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,9703.

$$\hat{y}_y = 75,78 + 37,64x_1 - 0,99x_2 + 8,73x_3 - 2,01x_1^2 - 0,14x_2^2 - 2,88x_3^2 - 0,66x_1x_2 + 2,45x_1x_3 + 0,52x_2x_3 \quad (4.3)$$

O ajuste com as variáveis codificadas, para a resposta diâmetro médio final (D), é representado pela Equação (4.4), cujo coeficiente de correlação quadrático (r^2) foi de 0,6075.

$$\hat{y}_D = 4,324 - 0,052x_1 - 0,013x_2 - 0,079x_3 + 0,093x_1^2 + 0,042x_2^2 + 0,005x_3^2 - 0,094x_1x_2 - 0,087x_1x_3 - 0,081x_2x_3 \quad (4.4)$$

Para o planejamento, foi realizada a análise de resíduos e valores preditos versus observados para os parâmetros de regressão das respostas rendimento e diâmetro médio, conforme apresentado nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente.

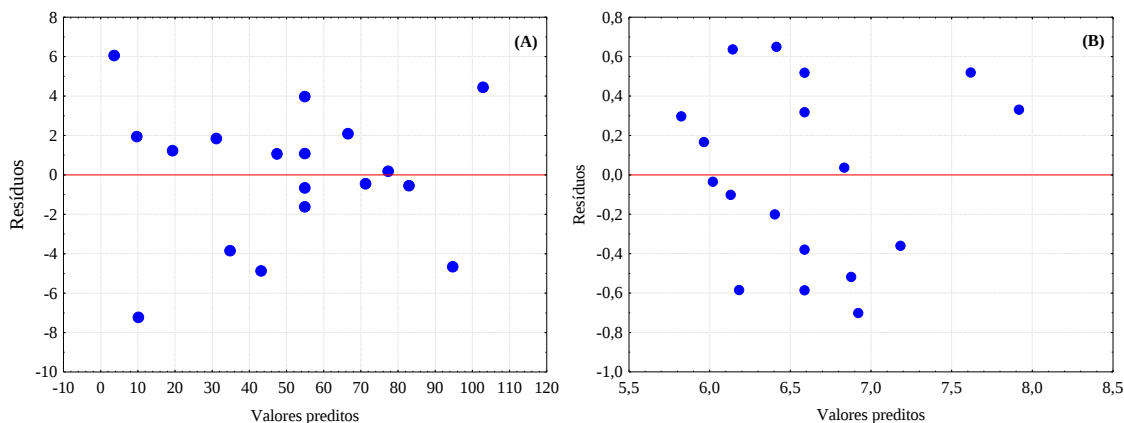


Figura 4.20 – Análise de resíduos versus valores preditos para os modelos do PCC: (A) resposta rendimento; (B) resposta diâmetro médio.

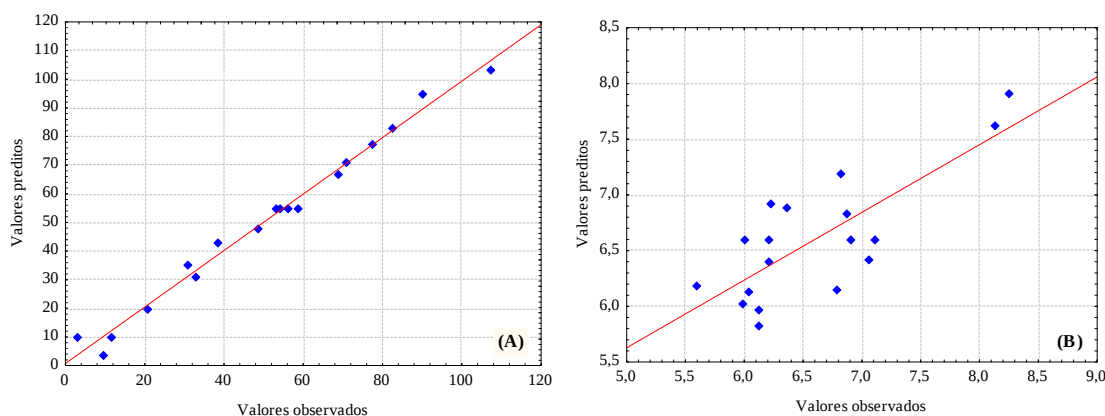


Figura 4.21 – Análise de valores preditos versus valores observados para os modelos do PCC: (A) resposta rendimento; (B) resposta diâmetro médio.

Analisando os dados da Figura 4.20, nota-se uma distribuição representativamente uniforme em torno da linha de resíduo zero, o que indica a ausência de um comportamento tendencioso no ajuste dos modelos.

Através do ajuste dos valores preditos em função dos valores observados, apresentados na Figura 4.21, mesmo alcançando maiores desvios para o modelo de resposta do diâmetro médio, verifica-se a ausência de indicação que contrarie o pressuposto da normalidade dos resíduos.

Ainda através do planejamento, foi realizada a análise dos fatores independentes significativos, da operação de cristalização de lactose com sementeira específica, para as

respostas rendimento (y) e diâmetro médio final (D), adotando um nível de significância p estipulado para o planejamento de 15%. O valor do nível de significância foi alterado para adequação do coeficiente de correlação quadrático, que sofreu significativa diminuição com a utilização do nível anterior.

Foi realizada a exclusão unitária dos efeitos que apresentaram o maior valor de p observado dentre aqueles que estão fora do p estipulado (para o planejamento foi de 15 %), obtendo-se as Tabelas 4.9 e 4.10, que apresentam os efeitos principais, onde os termos lineares são associados à letra L e os quadráticos à letra Q , para as respostas rendimento e diâmetro médio, alcançando coeficientes de correlação quadráticos (r^2) de 0,9840 e 0,5431, respectivamente.

Tabela 4.9 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta rendimento.

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Nível p observado</i>
<i>Média</i>	55,4575	0,000000
x_1 (L)	65,5770	0,000000
x_2 (L)	-8,9667	0,002826
x_2 (Q)	-13,8075	0,000485
x_3 (L)	16,5476	0,000013

Tabela 4.10 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta diâmetro médio final.

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Nível p observado</i>
<i>Média</i>	6,608833	0,000000
x_1 (L)	1,069109	0,003901
x_1 (Q)	0,570833	0,154746
x_3 (Q)	-0,596667	0,138203

Verifica-se na Tabela 4.9 a significância dos fatores codificados grau de supersaturação, adimensional de vibração e tempo de cristalização. A interação entre os fatores não se mostra significativa no planejamento, o que pode ter sido causado até pelos altos valores dos efeitos dos fatores citados, mas o que não está relacionado à simplesmente desprezá-los.

Quando relacionado à resposta diâmetro médio final, foram significativas, para um limite p de 15%, as variáveis codificadas relacionadas aos fatores grau de supersaturação e tempo de cristalização. O fator relacionado ao adimensional de vibração não aparece dentre os significativos, apesar do conhecimento da sua interferência no processo de cristalização de

lactose. Neste contexto pode-se consultar outro cenário, no qual o coeficiente de correlação quadrático (r^2) apresenta distanciamento aceitável em relação ao do modelo construído, que foi de 0,6075.

A Tabela 4.11 apresenta os efeitos das variáveis significativas nesse contexto.

Tabela 4.11 – Efeitos significativos principais e de interação para a resposta rendimento.

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Nível p observado</i>
<i>Média</i>	6,608833	0,000000
x_1 (L)	1,069109	0,004174
x_1 (Q)	0,570833	0,154650
x_2 (L)	-0,327968	0,306952
x_3 (Q)	-0,596667	0,138207

Na Tabela 4.11, verifica-se a inclusão do fator codificado representativo da variável adimensional de vibração (Γ), que resulta num coeficiente de correlação quadrático (r^2) de 0,5797.

A partir do resultado final fornecido pelo PCC, conclui-se que as variáveis – grau de supersaturação (S), adimensional de vibração (Γ) e o tempo de cristalização (t) – são significativas no processo de cristalização de lactose em leite vibrado com semente específica, quando as variáveis resposta acompanhadas são o rendimento (y) e o diâmetro médio final (D).

Dos modelos de previsão de respostas fornecidos pelo planejamento, foram construídas superfícies de resposta para avaliar o comportamento das respostas associadas em função da alteração das variáveis independentes codificadas, para a faixa operacional utilizada.

As superfícies de resposta representam a adaptação dos modelos de previsão para as respostas associadas em relação aos fatores independentes conjugados, sendo, portanto ideais para análise de resultados e interpretação da cristalização de lactose em leite vibrado com semente específica.

A Figura 4.22 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e adimensional de vibração para a resposta rendimento (y).

Nota-se o incremento do valor alcançado na resposta rendimento com o aumento do grau de supersaturação da solução, principalmente para adimensionais de vibração intermediários, o que representa uma agitação branda na suspensão, condição em que são

alcançadas as melhores respostas para o rendimento. A variável codificada que representa o adimensional de vibração apresenta forte efeito não linear.

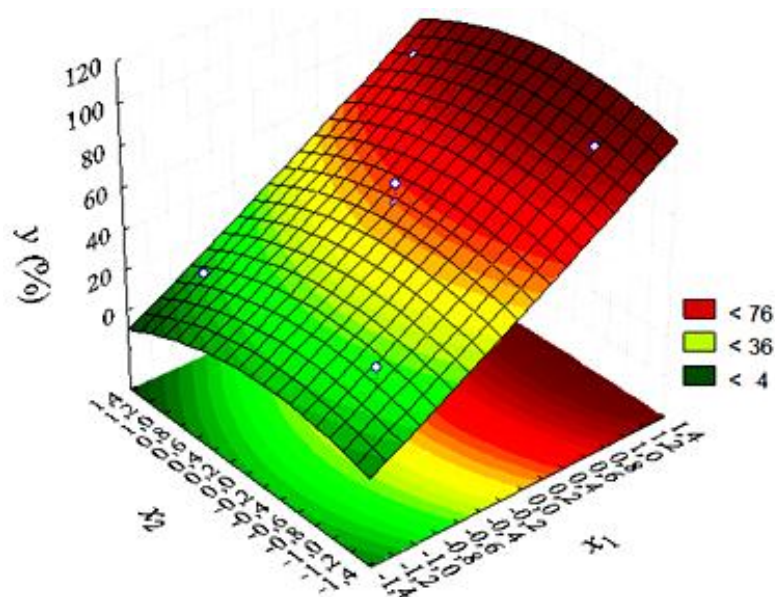


Figura 4.22 - Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e adimensional de vibração.

A Figura 4.23 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e tempo de cristalização para a resposta rendimento (y).

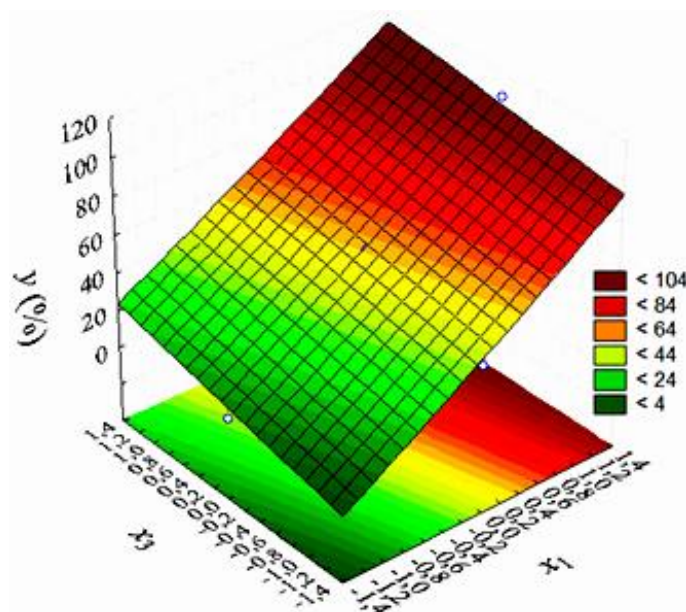


Figura 4.23 - Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo de cristalização.

Com relação ao efeito das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo de cristalização na resposta rendimento, verifica-se que maiores valores de resposta são alcançados com o aumento das variáveis codificadas, sendo o nível axial o valor limite para a resposta rendimento, representando definitivamente um ponto de máxima resposta para o contexto estudado.

A Figura 4.24 apresenta o efeito das variáveis codificadas do adimensional de vibração e tempo de cristalização para a resposta rendimento (y).

Verifica-se na Figura 4.24 aumento do valor de rendimento para as respostas preditas durante a operação em altos tempos de cristalização e adimensionais de vibração baixos a moderados. O adimensional apresenta perfil quadrático significativo, indicando a presença de ponto máximo local para a faixa experimental utilizada para o estudo, quanto à resposta rendimento (y).

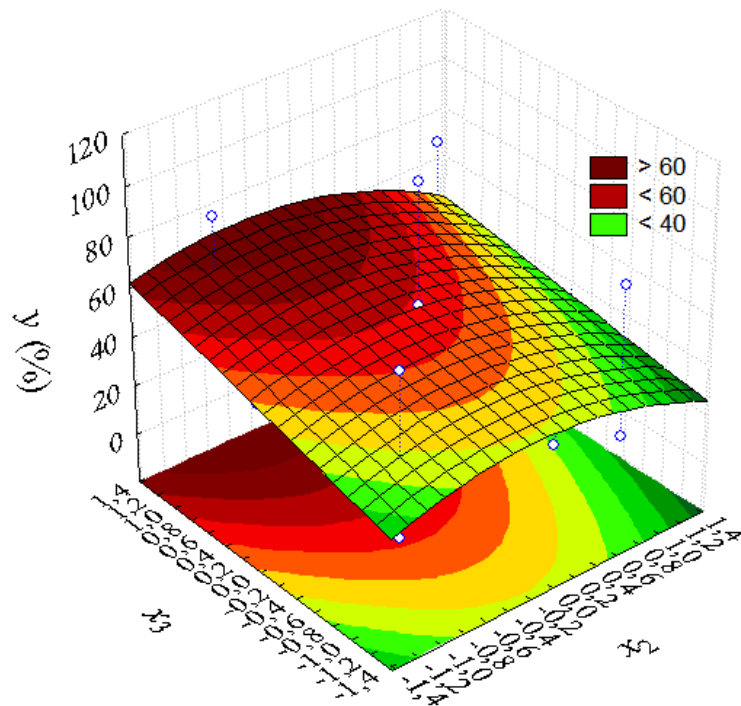


Figura 4.24 - Superfície de resposta do rendimento em função das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo de cristalização.

A Figura 4.25 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e adimensional de vibração para a resposta diâmetro médio final (D).

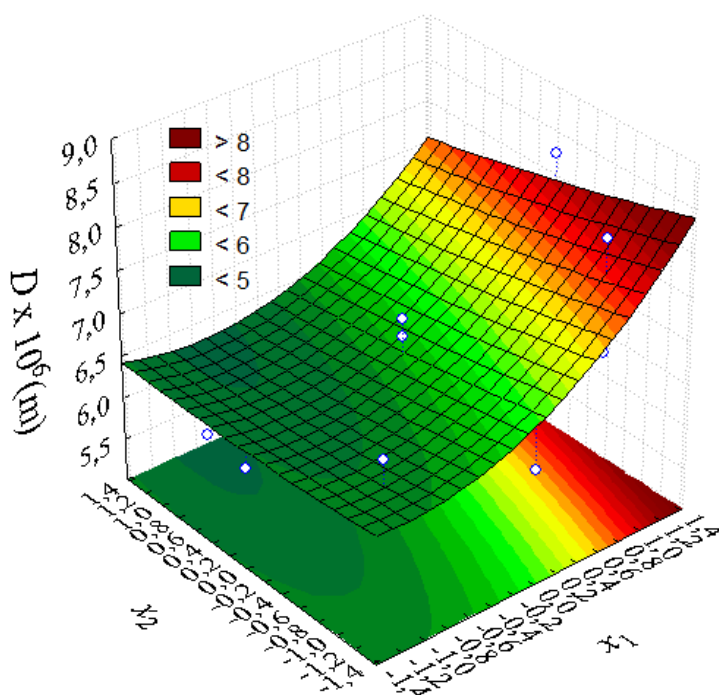


Figura 4.25 - Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e adimensional de vibração.

A Figura 4.25 apresenta, para valores menores do grau de supersaturação, pequeno aumento do diâmetro final de cristais com o aumento do adimensional de vibração. Essa tendência se inverte quando se opera a cristalização em altos graus de supersaturação, em que se obtêm maior diâmetro de cristais final para menores adimensionais de vibração. O aumento do grau de supersaturação proporciona aumento expressivo na resposta do diâmetro de cristais, sendo mais efetiva a operação em adimensionais de vibração menores, representado pelo ponto axial negativo do planejamento.

Para a faixa experimental utilizada, a fluidização da suspensão ocorre mesmo nos níveis axiais negativos, o que explicaria que, mesmo nestes níveis operacionais, a agitação foi suficiente para promoção da transferência de massa da solução para a superfície cristalina mesmo em supersaturações elevadas.

A Figura 4.26 apresenta o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e tempo de cristalização para a resposta diâmetro médio final (D).

Verifica-se expressivo aumento na resposta D acompanhada, para operação em níveis de supersaturação superiores, principalmente quando a operação de cristalização ocorre em tempos de operação médios a elevados, que representa a região de máxima efetividade para a resposta nas faixas de operação adotadas.

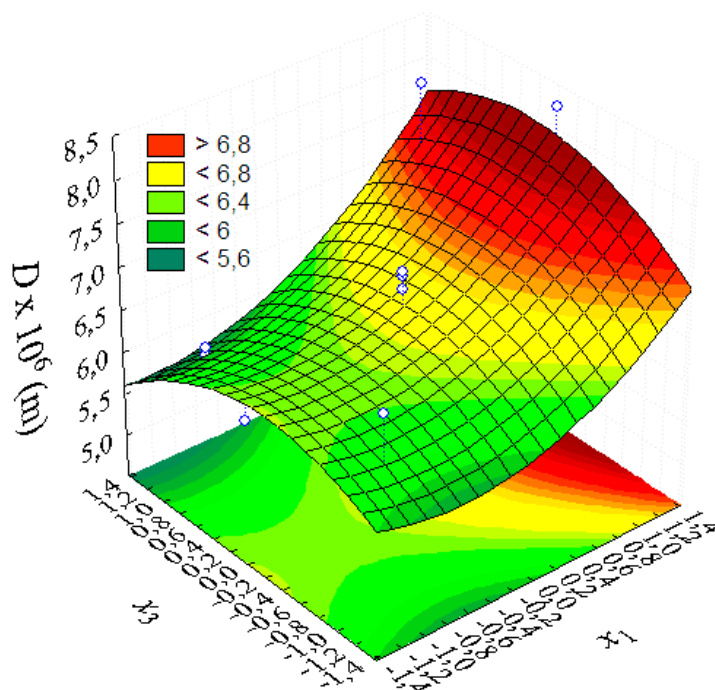


Figura 4.26 - Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo de cristalização.

Tempos de operação próximos a 1,5 h são frequentemente citados como pontos de operação ótimos visando controle da distribuição cristalina (MALAGONI, 2010). Fatores como a supersaturação e agitação podem prolongar ou diminuir o tempo processual, o que é reflexo da interação entre elas, tanto na resposta rendimento quanto no diâmetro médio final.

A Figura 4.27 apresenta o efeito das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo de cristalização para a resposta diâmetro médio final (D).

A superfície de resposta da Figura 4.27 apresenta decréscimo da dimensão média final quando a operação se dá em altos níveis de agitação (vibração), mesmo em altos tempos de cristalização. Uma melhor resposta ocorre quando se opera a baixos níveis do adimensional de vibração e valores medianos a altos para o tempo de processo, representado assim um ponto de máxima resposta local para o fator dependente diâmetro médio final (D).

A influência do fator de vibração na resposta pode até representar-se inexpressivo frente aos demais, porém o seu reflexo em uma operação em fase densa é particular, pois a quantidade de sementes inseridas no processo é expressiva. Sendo assim, qualquer aumento na dimensão média cristalina representa uma representativa quantidade de massa transferida da solução para a superfície cristalina (TEIXEIRA et al., 2012a).

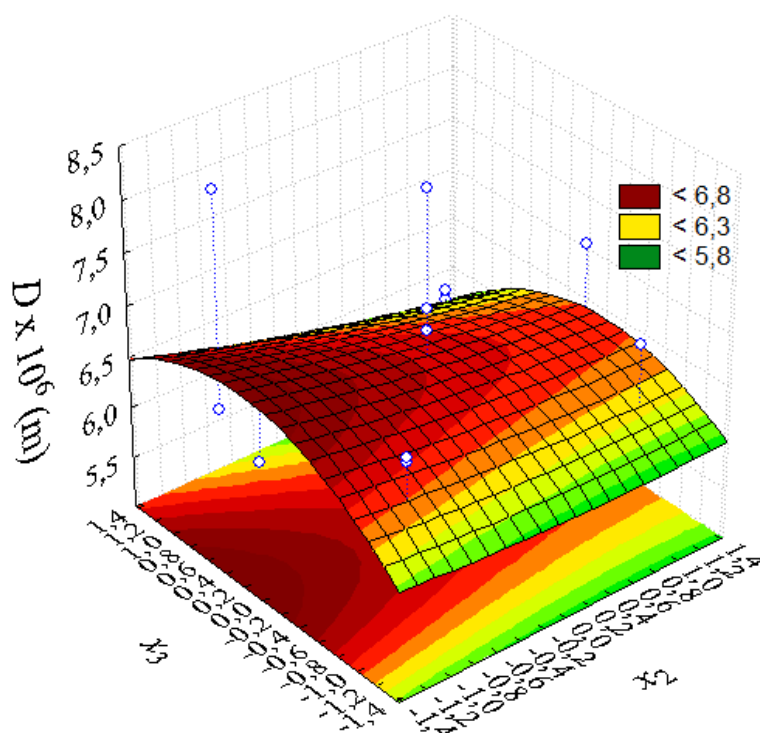


Figura 4.27 - Superfície de resposta do diâmetro médio final em função das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo de cristalização.

4.3.4 – Otimização Operacional

Para a determinação de um ponto ou região de máxima efetividade para o processo de cristalização de lactose com sementeira específica, foi realizada uma otimização operacional utilizando os modelos de previsão de respostas construídos através do planejamento composto central, para a faixa de operação adotada.

O processo de otimização foi realizado com o auxílio do programa computacional Statistica utilizando um modelo de otimização construído para obtenção de 100 pontos de simulação, com propósito de maximização das repostas rendimento (y) e diâmetro médio final de cristais (D), que utiliza o método SIMPLEX.

A Figura 4.28 apresenta a rotina de otimização utilizada pelo Statistica.

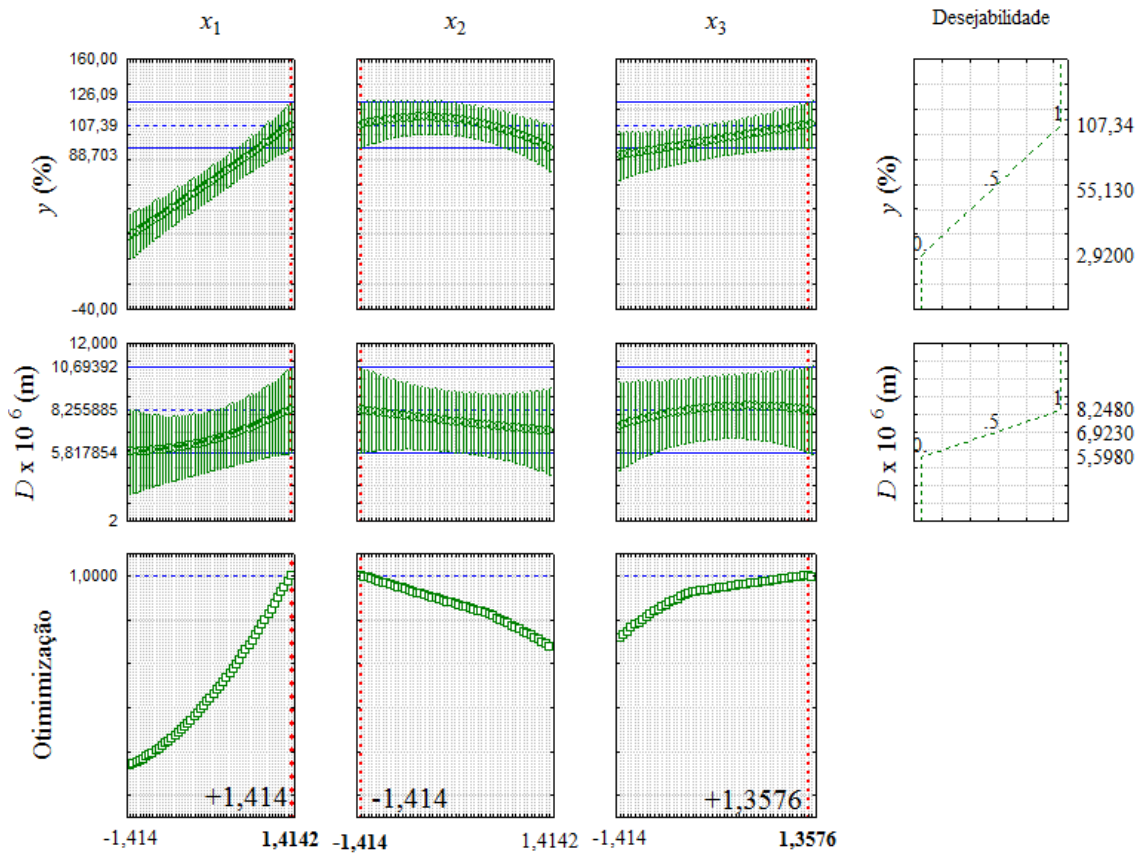


Figura 4.28 – Otimização combinada realizada pelo programa computacional para o PCC com semente específica.

O modelo previa uma máxima resposta para o rendimento de 107,4 % e para o diâmetro médio final de $8,25 \times 10^{-6}$ m, quando a cristalização fosse realizada nas condições: $x_1 = 1,42$; $x_2 = -1,42$ e $x_3 = 1,36$, em relação às variáveis codificadas. Em relação às variáveis reais, tem-se $S=1,88$, $\Gamma=0,54$ e $t=2,18$ h.

A condição predita pela otimização, testada experimentalmente, apresentou produtividade média de $119,0 \pm 2,1$ % e diâmetro médio de $8,06 \pm 0,22 \times 10^{-6}$ m. Esses representam desvios da ordem de 10,8 e 2,3%, respectivamente, em relação aos valores preditos.

A Figura 4.29 ilustra os resultados obtidos nos testes da condição otimizada e PCC.

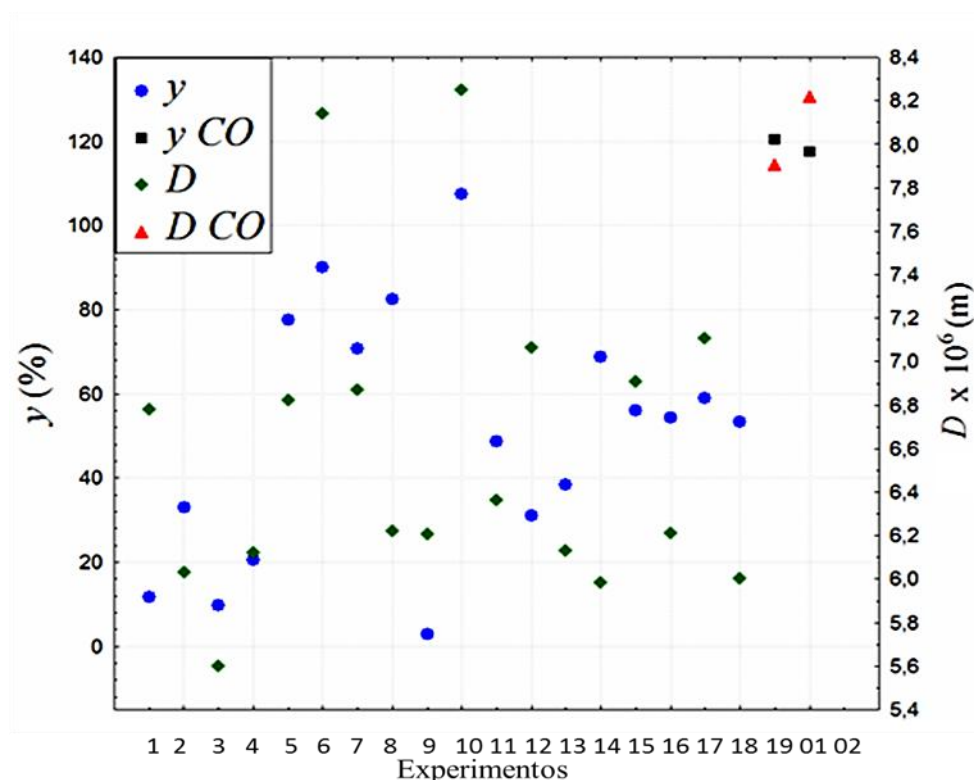


Figura 4.29 – Respostas do planejamento (y e D) e condição otimizada (y CO e D CO).

Os resultados apresentam a efetividade da otimização operacional através do planejamento composto central, que apresentaram desvios máximos de 10% acima ao dos testes do planejamento.

O aumento percentual de massa no processo de cristalização de lactose em leito vibrado mostrou-se favorável, mais do que duplicando a massa de sementes inseridas, com qualidade de cristais e pureza elevada, característica dos processos de cristalização.

O tamanho médio dos cristais no processo aumentou de $5,612 \pm 0,050 \times 10^{-6}$ m (sementes), para $8,06 \pm 0,22 \times 10^{-6}$ m, apresentando crescimento percentual de 43,6 %, que condiz com o aumento percentual mássico, considerando hábito cúbico simples e massa específica para a lactose de $1540,0 \text{ kg m}^{-3}$ (MERSMANN, 1995).

4.4 – Determinação do Fator de Forma para os Cristais de Alfalactose Monoidratada

Na determinação dos fatores de forma superficial e volumétrico foram utilizados cristais de lactose obtidos nos processos de cristalização batelada na condição otimizada do planejamento com sementeira específica.

Os valores das cotas quantificados nas medições realizadas, conforme Figura 3.9,

são apresentados na Tabela 4.12. A dimensão L_2 , como visualizado na Tabela 4.12, representa um valor intermediário entre as demais dimensões utilizadas. Os valores das dimensões L_1 e L_3 apresentaram-se como os maiores, sendo L_4 sempre a menor dimensão e L_2 , uma dimensão intermediária, que não apresenta grande desvio em relação às cotas representativas dominantes (L_1 e L_3) para a geometria assumida.

Através dos dados obtidos nas quantificações das dimensões características, foi realizado um ajuste dos dados em função da dimensão média (L_2) na Tabela 4.12, a qual apresenta também o valor médio desses fatores.

A Tabela 4.13 mostra os valores da área superficial para todas as faces do cristal, expressa em função do valor genérico da dimensão linear de referência L_2 .

Dessa forma, e usando a Equação (3.10), obteve-se o valor da área total da partícula apresentada na Equação (4.5), a partir do somatório das áreas das cinco faces, após simplificação, em função da dimensão linear de referência L_2 .

$$A_s = 2,5453(L_2)^2 \quad (4.5)$$

A constante que multiplica o fator dimensional na Equação (4.5) representa o fator de forma superficial β , sendo esse igual a 2,5453.

O volume da partícula genérica foi calculado utilizando-se a Equação (3.9), em função da dimensão linear de referência L_2 . Dessa forma, obteve-se a Equação (4.6) para o volume total da partícula.

$$V_c = 0,2193(L_2)^3 \quad (4.6)$$

Obteve-se assim o valor do fator de forma volumétrico α , cujo valor foi 0,2193.

Tabela 4.12 – Dimensões características dos cristais de α -lactose em função da dimensão linear de referência L_2 .

Cristal	$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_4 \times 10^3$ (m)	L_1/L_2 [-]	L_3/L_2 [-]	L_4/L_2 [-]
1	29,6804	24,1992	31,1716	7,7465	1,2265	1,2881	0,3201
2	40,0768	35,1363	42,3967	12,3136	1,1406	1,2066	0,3505
3	37,9289	40,1116	44,2894	11,5529	0,9456	1,1042	0,2880
4	37,3239	35,5568	41,6293	11,5005	1,0497	1,1708	0,3234
5	47,9914	38,2587	55,0876	13,4647	1,2544	1,4399	0,3519
6	54,6583	48,1067	54,9283	11,7958	1,1362	1,1418	0,2452
7	34,2442	31,4343	36,3960	9,70310	1,0894	1,1578	0,3087
8	34,8111	30,4439	39,6642	7,23010	1,1435	1,3029	0,2375
9	62,2034	57,8316	44,4462	20,4249	1,0756	0,7685	0,3532
10	55,7337	54,6748	57,2490	9,93590	1,0194	1,0471	0,1817
11	53,6784	54,1759	51,0497	14,1549	0,9908	0,9423	0,2613
12	40,4722	32,3147	42,4593	12,2929	1,2524	1,3139	0,3804
13	68,5957	40,1804	68,6611	15,9500	1,7072	1,7088	0,3970
14	38,7799	30,0205	40,7791	11,7377	1,2918	1,3584	0,3910
15	49,2633	31,7090	54,0907	12,0157	1,5536	1,7058	0,3789
16	41,2857	34,5490	40,8851	10,3691	1,1950	1,1834	0,3001
17	38,0247	19,7124	38,0334	10,2838	1,9290	1,9294	0,5217
18	52,7874	33,8780	54,6350	12,0439	1,5582	1,6127	0,3555
19	32,3360	19,1836	31,6870	5,9213	1,6856	1,6518	0,3087
20	37,5707	24,4093	41,3835	6,9749	1,5392	1,6954	0,2857
21	41,4618	28,4875	42,3779	11,0174	1,4554	1,4876	0,3867
22	39,2203	28,2036	38,7584	13,7694	1,3906	1,3742	0,4882
Média	$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_4 \times 10^3$ (m)	1,3013	1,3451	0,3371

Tabela 4.13 – Área superficial dos cristais de α -lactose em função da dimensão linear de referência.

Face	Geometria	Área superficial $\times 10^6$ (m ²)
1	Triângulo	$0,6507(L_2)^2$
2	Triângulo	$0,6507(L_2)^2$
3	Retângulo	$0,4534(L_2)^2$
4	Retângulo	$0,4534(L_2)^2$
5	Retângulo	$0,3371(L_2)^2$

Hodges et al. (1993) apresentaram uma forma de cálculo dos fatores de forma utilizando um modelo tetraédrico com base retangular, no qual foram utilizadas três dimensões características (a , b e c), conforme apresentado na Figura 4.30. Utilizando a dimensão intermediária como referência, foram obtidos os fatores de forma, $\alpha=0,2667$ e $\beta=2,821$.

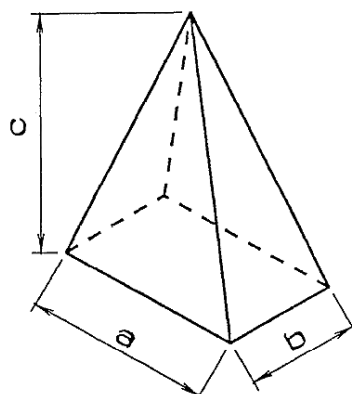


Figura 4.30 – Modelo simplificado do cristal de lactose assumido para o modelo de Hodges et al. (1993).

Em estudo realizado por Montes (1994), utilizando modelo similar de cristais de lactose, piramidal com 4 dimensões características, e a dimensão intermediária L_2 como referência, obteve os fatores de forma $\alpha=0,2845$ e $\beta=2,9844$.

4.5 – Processo de Purificação do Soro de Queijo *In Natura*

Foi realizada a etapa de remoção de proteínas e gorduras do soro de queijo *in natura* utilizando-se coagulante orgânico Tanfloc, mantendo-se, porém, a lactose presente em solução, que será cristalizada com o uso de um cristalizador de leite vibrado, operando em processo com semeadura.

As soluções de soro de queijo *in natura*, já purificadas, centrifugadas e filtradas, foram submetidas às análises de gordura, proteínas e lactose, para determinação das respectivas concentrações em solução.

4.5.1 – Análise de pH do Soro de Queijo

Foram realizadas medições para o pH do soro de queijo *in natura* e purificado durante oito semanas, que resultaram nos dados apresentados na Tabela 4.14.

Os resultados mostraram uma mínima diminuição do pH com o processo de purificação, que está de acordo com o descrito por Martinez (1996), o qual afirma que o tanino não altera o pH da solução tratada, uma vez que não consome a alcalinidade do meio.

O principal intuito da purificação está relacionado ao melhoramento da etapa de cristalização da lactose utilizando soro, que mostrou-se eficaz quando esse era utilizado em sua forma *in natura*, com alta concentração de interferentes à operação.

Segundo Martinez (1997), o tanino quaternário de amônio é efetivo em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 8,0. O soro de queijo utilizado se localiza dentro da faixa descrita.

O soro de queijo utilizado, que apresenta pH próximo de 6,55, caracteriza-se como soro doce, ou seja, proveniente da coagulação enzimática do leite em pH próximo de 6,7 ou da coagulação da caseína por enzimas proteolíticas, a exemplo da renina, com pH mínimo de 5,6, obtido da fabricação de queijos tipo Cheddar, Minas frescal, Minas padrão, Mussarela, Prato e Suíço ou queijos de coagulação rápida (ABREU, 1999).

Tabela 4.14 – Dados de pH do soro de queijo acompanhado durante oito semanas.

Dia	Temperatura (°C)	pH soro <i>in natura</i>	pH soro purificado
13/12/2013	25,4	6,3	6,2
20/12/2013	28,7	6,5	6,03
31/01/2014	30,5	6,44	6,46
07/02/2014	25,8	6,45	6,41
14/02/2014	26,4	6,58	6,27
21/02/2014	27,9	6,59	6,37
13/03/2014	29,2	6,94	6,52
05/04/2014	29,4	6,63	6,36
Média ± desvio	27,9 ± 1,9	6,55 ± 0,19	6,33 ± 0,16

4.5.2 – Análise de Gorduras

Os resultados obtidos das análises de gorduras realizadas nas amostras tratadas com diferentes quantidades de Tanfloc são apresentadas na Tabela 4.15.

Observou-se, a partir dos resultados apresentados, que a maior redução de gordura foi alcançada nas amostras 1, 3 e 4, nas quais as concentrações de coagulante adicionado foram de $0,5 \times 10^{-3}$; $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹, respectivamente.

Nessas amostras, a concentração de gordura foi reduzida de 0,5% para 0,05%, representando assim uma remoção de 90% das gorduras totais presentes no soro de queijo *in natura*.

Tabela 4.15 – Concentração de gordura para cada amostra de soro purificado com Tanfloc.

Amostra	$C \times 10^3$ (L L de soro ⁻¹)	Concentração de gorduras (%)
Soro de queijo <i>in natura</i>	-	0,5
1	0,5	0,05
2	1,0	0,1
3	1,5	0,05
4	2,0	0,05
5	2,5	0,1
6	3,0	0,1

4.5.3 – Análise de Proteínas

Dos testes de purificação do soro de queijo *in natura*, foram medidos valores de absorvância para cada amostra referente às análises de proteína, que estão relacionados na Tabela 4.16.

Usando a Equação (3.14) obtida da curva de calibração e dos valores de absorvância apresentados na Tabela 4.16, obtiveram-se as concentrações de proteína em cada amostra e no soro de queijo *in natura*, apresentadas na Tabela 4.17.

Tabela 4.16 – Absorbâncias médias para as amostras purificadas com diferentes concentrações de Tanfloc.

Amostra	$C \times 10^3$ (L L de soro ⁻¹)	$A_{prot} \pm \sigma$
1	0,5	$0,242 \pm 0,010$
2	1,0	$0,245 \pm 0,034$
3	1,5	$0,229 \pm 0,017$
4	2,0	$0,190 \pm 0,023$
5	2,5	$0,225 \pm 0,028$
6	3,0	$0,225 \pm 0,038$
Soro	-	$0,282 \pm 0,019$

Tabela 4.17 – Concentrações médias para as amostras purificadas com diferentes concentrações de Tanfloc.

Amostra	$C \times 10^3$ (L L de soro ⁻¹)	$C_m \pm \sigma$ (g L ⁻¹)
1	0,5	$5,722 \pm 0,294$
2	1,0	$5,813 \pm 1,045$
3	1,5	$5,328 \pm 0,504$
4	2,0	$4,126 \pm 0,706$
5	2,5	$5,197 \pm 0,853$
6	3,0	$5,187 \pm 1,147$
Soro	-	$6,909 \pm 0,579$

Relacionando cada concentração obtida dos testes da concentração de proteínas para as amostras com a concentração do soro de queijo *in natura*, obtém-se a porcentagem de remoção de proteínas. Tais dados estão contidos na Figura 4.31.

Os resultados mostraram uma menor concentração e, conseqüentemente, maior remoção de proteínas quando a concentração de coagulante utilizado na purificação foi de $2,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹ (amostra 4), representando uma remoção de 40,3 % em relação à concentração de proteínas no soro *in natura*.

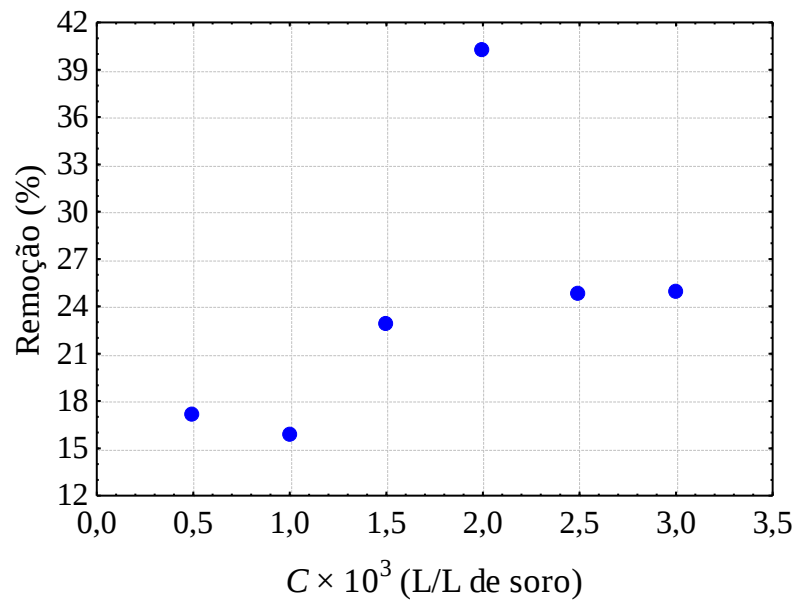


Figura 4.31 – Porcentagem de remoção de proteínas nas amostras de soro de queijo purificadas em função da concentração de Tanfloc.

A tentativa de aumentar a fração removida com o aumento da concentração de Tanfloc não se mostrou efetiva, resultando em escurecimento da solução de soro e menor remoção total. A Figura 4.32 apresenta uma captura das soluções tratadas com Tanfloc na concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ e $3,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹.

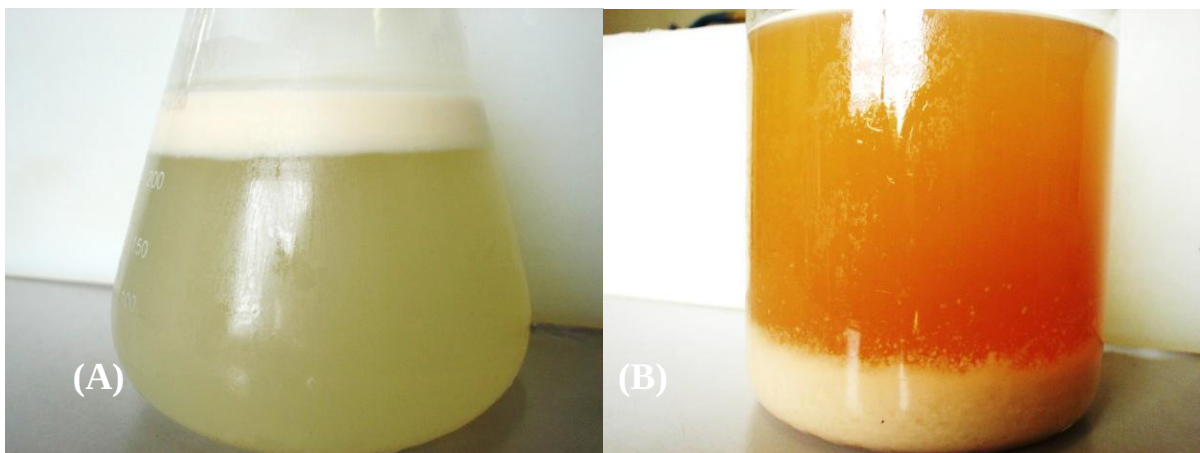


Figura 4.32 – Capturas das amostras de soro de queijo in natura tratadas com Tanfloc nas concentrações: (A) $2,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹ (B) $3,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹.

4.5.4 – Análise de Lactose

A determinação da melhor condição de purificação para o soro de queijo deve também ser baseada no grau de remoção de lactose que o tratamento acarreta.

Os resultados obtidos das análises pelo Método do Ácido Dinitrossalicílico (DNS) das seis amostras com diferentes concentrações de Tanfloc e do soro sem tratamento estão listadas na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Absorbância das amostras tratadas e do soro *in natura*.

Amostra	$C \times 10^3$ (L L de soro ⁻¹)	$A_{lac} \pm \sigma$
1	0,5	0,496±0,003
2	1,0	0,457±0,017
3	1,5	0,436±0,020
4	2,0	0,444±0,014
5	2,5	0,421±0,015
6	3,0	0,465±0,005
Soro	-	0,504±0,031

Usando os dados de absorbância média apresentados, obtiveram-se os dados de concentração com a Equação 3.13 e a porcentagem de remoção de lactose, conforme a Tabela 4.19 e Figura 4.33.

Tabela 4.19 – Concentração e porcentagem de remoção de lactose nas amostras.

Amostra	$C_m \pm \sigma$ (g L ⁻¹)	$C_m \pm \sigma$ (%)	Remoção (%)
1	49,81±1,66	4,98±0,17	1,61
2	45,97±3,03	4,60±0,30	9,20
3	43,92±3,32	4,39±0,33	13,25
4	44,70±2,73	4,47±0,27	11,70
5	42,52±2,83	4,25±0,28	16,01
6	46,79±1,86	4,68±0,19	4,59
soro	50,63±4,40	5,06±0,44	-

Verificou-se que nas amostras 1 e 6 ($0,5 \times 10^{-3}$ e $3,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹), houve baixa remoção de lactose, o que pode ser explicado pelo fato de que a quantidade de Tanfloc

presente na amostra 1 foi insuficiente para uma remoção significativa de lactose e, na amostra 6, a dosagem do biopolímero foi excessiva, alterando a etapa de purificação.

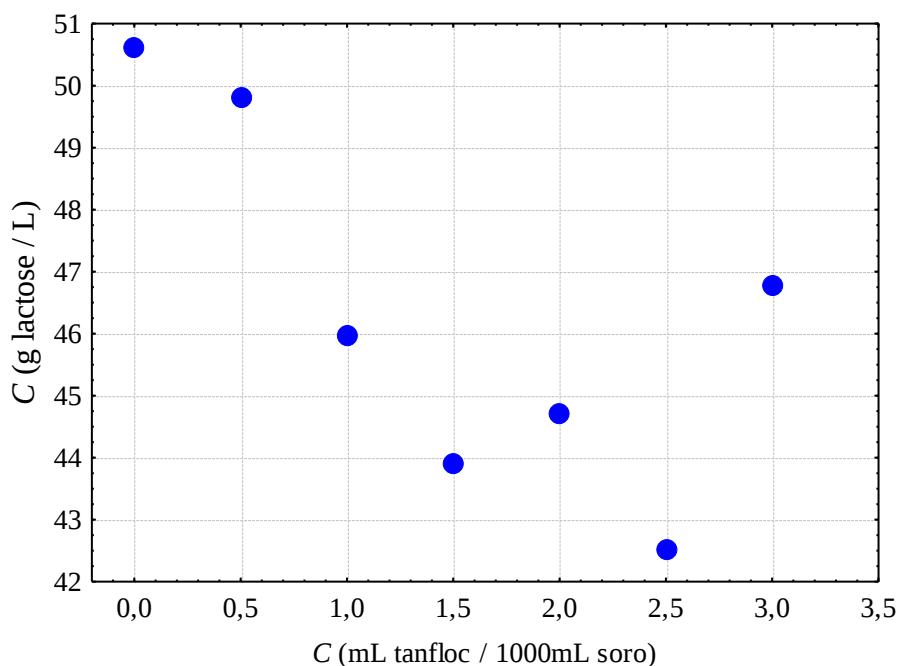


Figura 4.33 – Concentração de lactose versus Concentração de Tanfloc

4.5.5 – Tratamento com Tanfloc

Dos resultados das análises de concentração de gorduras, proteínas e lactose apresentados, foi possível verificar que as amostras 1, 3 e 4 apresentaram as maiores remoções de gordura, que representam as concentrações de Tanfloc de $0,5 \times 10^{-3}$, $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹.

Quanto à análise de lactose, as amostras 3 e 5 tratadas com Tanfloc ($1,5 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹) apresentaram maior remoção, o que é indesejável para o processo de cristalização de lactose a partir de soro de queijo.

Já nas análises de proteínas, as maiores remoções se deram nas amostras 4, 5 e 6, que representam concentrações de Tanfloc de $2,0 \times 10^{-3}$, $2,5 \times 10^{-3}$ e $3,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹.

Sendo assim, conclui-se que o tratamento realizado na amostra 4, de concentração 2 mL de Tanfloc L de soro⁻¹, foi o mais eficiente. Desta forma, realizaram-se todos os processos de purificação do soro de queijo, a serem utilizados nas etapas da cristalização de lactose de soro de queijo, utilizando essa concentração de coagulante Tanfloc.

4.6 – Cristalização Utilizando Soro de Queijo Purificado

Dos modelos de previsão gerados pelo planejamento composto central com semeadura específica, foi realizada a otimização do processo de cristalização de lactose comercial em leite vibrado, para as respostas estudadas e faixa experimental utilizada. O modelo previa uma máxima resposta para $S = 1,88$; $\Gamma = 0,54$ e $t = 2,18$ h. A condição predita, testada experimentalmente, apresentou produtividade média de $119,0 \pm 2,1$ % e diâmetro médio de $8,06 \times 10^{-6} \pm 0,22 \times 10^{-6}$ m. Todos os experimentos foram realizados nessa condição, que é definida como condição otimizada.

O soro de queijo devidamente purificado foi submetido à etapa de concentração que consiste na retirada da água do soro, para alcance da saturação da solução. Esse procedimento foi feito até que a concentração de 46% em massa (lactose/solução) fosse atingida e que o volume final de soro de 280×10^{-3} L fosse obtido, alcançando a concentração desejada para um grau de supersaturação de 1,88.

4.6.1 – Ponto de Amostragem Central

Os ensaios de cristalização utilizando soro de queijo purificado e concentrado, cuja amostragem foi realizada na porção central do leite, descrito na seção anterior como Ponto de amostragem 1, foram realizados com o intuito de estudar e comparar esse processo com o que utilizava lactose comercial no preparo das soluções. Com a garantia da fluidização do leite, realizada através dos ensaios preliminares, para toda a faixa de agitação estudada, nota-se que a faixa intermediária da suspensão ($6,53 \times 10^{-3}$ m abaixo do disco de maior dimensão) seria a região com maior possibilidade de concentração de cristais maiores, que se localiza na porção inferior do leite, e a região com maior concentração de finos, que provavelmente seria na porção superior do leite.

Os testes com amostragem na porção central foram realizados em triplicata.

Os experimentos de cristalização de lactose no soro de queijo purificado, com amostragens periódicas no ponto central do leite (Ponto de amostragem 1), resultaram, em termos de concentração, nos dados apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Massa dos cristais das amostragens realizadas no ponto central.

t (h)	m (g mL amostrado ⁻¹)	σ (g mL amostrado ⁻¹)
0,33	0,2260	0,035
0,83	0,2600	0,030
1,33	0,2717	0,034
1,83	0,2718	0,042
2,18	0,3070	0,013

Os resultados para o ponto de amostragem central mostram um aumento da massa de cristais com o tempo de cristalização, aumento que já era esperado, pois desde o início do processo a operação foi conduzida dentro da zona metaestável. A operação se iniciou com semeadura e transcorreu com o aumento de massa de cristais.

Observou-se uma tendência a uma condição assintótica no aumento mássico depois do tempo de 1,33 h, que pode ser associada ao rápido crescimento cristalino no início da cristalização, que pode ter alterado o equilíbrio das formas α e β presentes em solução, forçando um aumento na taxa de mutarrotação, que voltou a promover o crescimento cristalino ao final do processo.

Foi também realizada, nos experimentos com amostragem no ponto central, a análise do tamanho médio de cristais (diâmetro médio de Sauter), que apresentaram os resultados mostrados na Tabela 4.21.

Os resultados de diâmetro médio cristalino apresentados pelos ensaios de cristalização para o ponto de amostragem 1, apontam crescimento da fase cristalina presente na suspensão, assim como pequena estagnação entre o intervalo de 1,33 a 1,83 h, já indicado nos resultados de crescimento mássico.

Com relação ao tamanho médio de sementes, que para os ensaios foi de $5,612 \pm 0,050 \times 10^{-6}$ m, foi observado o maior aumento da dimensão média final na última amostragem.

A presença de interferentes, mesmo reduzida pela purificação, apresenta-se como fator relevante no processo de cristalização. A presença deles em suspensão pode promover a nucleação a partir da geração de núcleos das moléculas de interferentes, o que pode explicar a diminuição no tamanho médio cristalino inicial.

Tabela 4.21 – Dados de tamanho médio de cristais para os testes de cristalização com amostragem no ponto central.

t (h)	$D \times 10^6$ (m)	$\sigma \times 10^6$ (m)
0	5,612	0,0500
0,33	5,154	0,0600
0,83	5,379	0,3641
1,33	5,618	0,3954
1,83	5,518	0,1916
2,18	6,183	0,7815

Outro fator seria a solubilidade da lactose no soro de queijo, que é menor no soro que em água pura, o que pode provocar uma diferenciação em relação ao processo com lactose comercial, com nucleação primária aparente desde o início do processo de cristalização.

Resultados que relacionam a concentração das águas mães, medidas com o uso de um espectrofotômetro, com o diâmetro podem auxiliar no estudo e entendimento do processo de cristalização de lactose. A Figura 4.34 apresenta o gráfico da concentração da solução supersaturada de lactose e do diâmetro médio de cristais em função do tempo de operação, para amostragem no ponto central (Ponto1).

Observa-se que, ao início da operação, a solução continha uma grande quantidade de lactose solubilizada, que sofreu intenso decréscimo no início da cristalização. Ao longo da cristalização a concentração foi apresentando diminuição, sendo simultaneamente observado um acréscimo no tamanho médio dos cristais amostrados, o que condiz com o esperado para processos de cristalização em que a lactose presente em solução se transfira para o retículo cristalino.

Para os experimentos, foram realizados ajustes dos dados da Tabela 4.21, para obtenção de uma equação de regressão polinomial do tamanho médio dos cristais em função do tempo, utilizando o método dos mínimos quadrados de Gauss-Newton. A Figura 4.35 ilustra essa forma de regressão para os testes de cristalização com soro, amostrados em sua porção central.

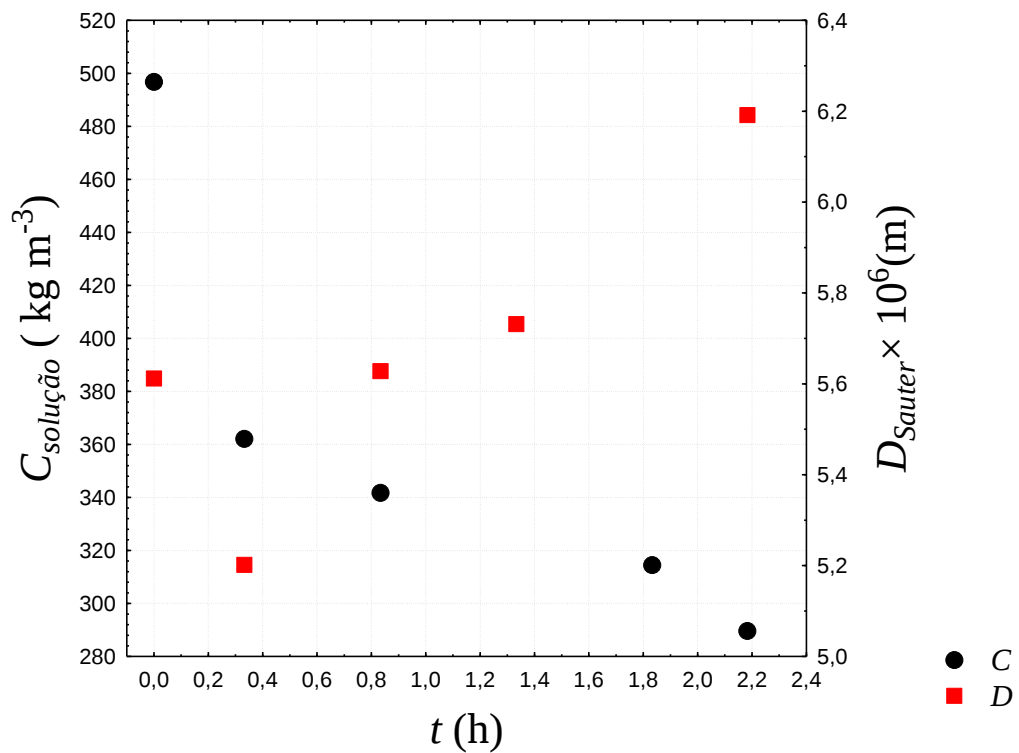


Figura 4.34 – Gráfico da concentração da solução durante o processo de cristalização de lactose em função do tempo e diâmetro médio dos cristais, para o ponto de amostragem central.

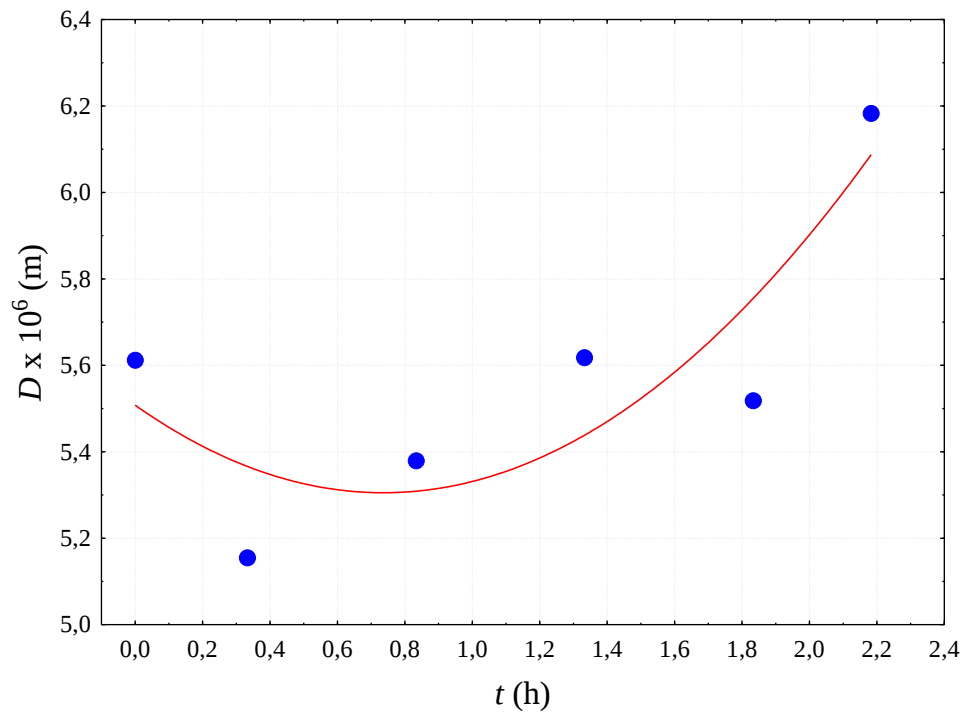


Figura 4.35 – Ajuste polinomial dos dados dos ensaios de cristalização com amostragem no ponto central do leito.

O ajuste realizado resultou na Equação (4.7) de regressão, com coeficiente de correlação quadrático (r^2) de 0,7321.

$$D = 5,507 - 0,5494.t + 0,3743.t^2 \quad (4.7)$$

Utilizando a Equação (3.21) da taxa de crescimento de cristais (G) descrita, obteve-se a Tabela 4.22, que relaciona a taxa para os referidos tempos do processo dos experimentos realizados.

Tabela 4.22 – Taxa de crescimento dos cristais em soro purificado com amostragem no ponto central.

t (h)	$G \times 10^6$ (m h ⁻¹)
0,00	-0,5494
0,33	- 0,3023
0,83	0,0719
1,33	0,4462
1,83	0,8205
2,18	1,0825

Os resultados apresentaram uma maior taxa de crescimento ao final da etapa de cristalização, indicando também nucleação no início da mesma, quando há uma maior quantidade de soluto disponível para transferência aos sólidos, sendo maior a força motriz para transferência de massa (JONES, 2002). A expressiva elevação na taxa de crescimento ao final da operação pode estar relacionada à taxa de mutarrotação que se eleva rapidamente após desequilíbrio da solução ou mesmo devido à diminuição da viscosidade da solução, devido à menor concentração de lactose em solução, o que diminui a espessura da camada limite, aumentando a taxa difusiva de lactose (MULLIN, 2001).

O número de partículas inseridas como sementeira no cristizador, calculado através da Equação (3.18), utilizou massa específica para a lactose de 1540 kg m^{-3} e fator de forma volumétrico 0,2667 (HODGES et al., 1993).

O número total de partículas inseridas na sementeira foi de $68,88 \times 10^{10}$ partículas, assumindo sementes com tamanho médio de Sauter $5,612 \pm 0,050 \times 10^{-6} \text{ m}$.

Dos balanços mássicos realizados, a massa específica para a solução inicial, a 74°C , alcançou o valor de $1140,8 \pm 14,8 \text{ kg.m}^{-3}$.

Os valores alcançados para a massa específica no início e ao final do processo foram de $1138,0 \text{ kg.m}^{-3}$ e $1112,7 \text{ kg.m}^{-3}$, respectivamente.

A amostragem das soluções, no ponto central de amostragem 1, ao final da cristalização permitiram a quantificação do teor de lactose ao final da operação, utilizando as Equações (3.15) e (3.16) que foi de $256,79 \pm 28,33 \text{ kg.m}^{-3}$, resultando em um acréscimo de $84,35 \pm 6,33 \times 10^{-3} \text{ kg}$ na massa de sementes inserida no início da etapa, considerando, através de análises de concentração das águas mães no ponto 1 de amostragem, uma massa final de cristais de $134,35 \pm 6,33 \times 10^{-3} \text{ kg}$.

Esse acréscimo representou um aumento percentual de $168,69 \pm 12,65 \%$, calculado através da Equação (3.17).

Utilizando o diâmetro equivalente da esfera da Equação (3.20) e a Equação (3.19), que relaciona o rendimento do processo com o número de sementes, pode-se obter o tamanho médio final de $6,230 \pm 0,099 \times 10^{-6} \text{ m}$, o que comprovou a eficiência do processo em relação ao tamanho médio de cristais, que foi de $5,612 \pm 0,050 \times 10^{-6} \text{ m}$.

O resultado para o tamanho médio final apontado pelo balanço mássico do sistema se mostra coerente com o diâmetro final obtido pelos cristais amostrados na região central do cristizador, que foi de $6,1827 \pm 0,7815 \times 10^{-6} \text{ m}$, representando um desvio médio de 0,76 %.

Foram realizadas capturas dos cristais amostrados na porção central do cristizador, conforme apresenta Figura 4.36.

As capturas realizadas apresentaram uma variedade de hábitos cristalinos, com predominância para cristais com configuração piramidal. As superfícies cristalinas mostraram-se bem formadas, ausente de quebras ou micro estruturas aderidas, característica de processos com taxa de crescimento moderada em operações com sementeira.

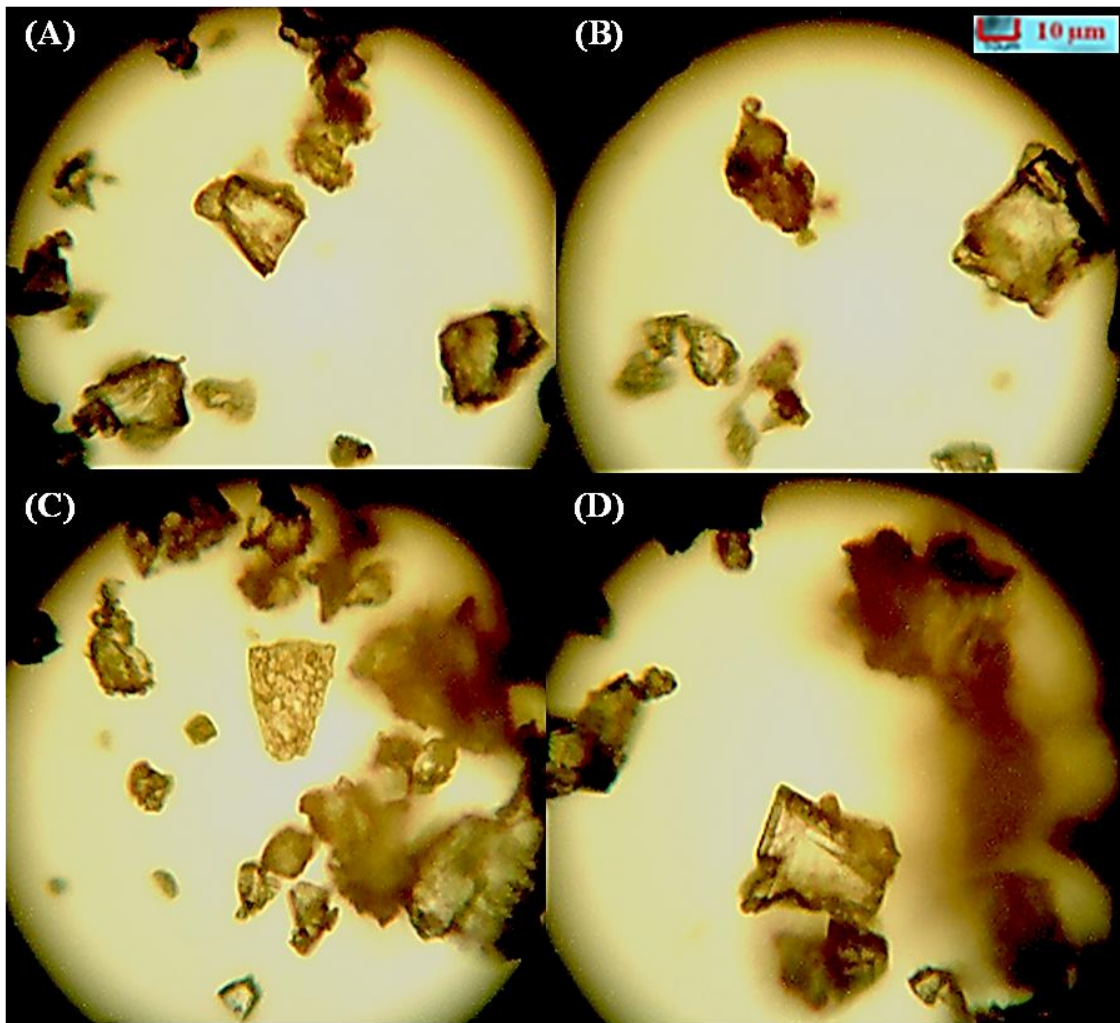


Figura 4.36 – Capturas dos cristais de lactose com amostragem na porção central do cristalizador.

4.6.2 – Ponto de Amostragem na Base do Cristalizador

Os experimentos de cristalização com amostragem na base do leite de cristalização, que consiste no ponto de amostragem 2, foram realizados com o intuito de verificar a interferência e diferenciação das respostas acompanhadas com a variação na posição do ponto de amostragem.

A porção inferior, apesar de apresentar fluidização, provavelmente, representa uma região de menor circulação de partículas maiores, que devem se manter no fundo.

O experimento de cristalização de lactose em soro de queijo purificado e concentrado, com amostragens no Ponto de Amostragem 2 resultou, em termos mássicos, no resultado apresentado na Tabela 4.23.

Os resultados apresentados mostraram um aumento na massa de cristais amostrados com o decorrer da operação de cristalização, com pequeno decréscimo ao final do processo. O aumento mássico em relação ao obtido para amostragem na porção central, apresenta-se maior, o que significa que a porção inferior do cristalizador apresenta maior concentração de partículas com o decorrer do processo, que pode estar também relacionada ao seu crescimento.

Tabela 4.23 – Massa dos cristais das amostragens realizadas no ponto de amostragem na base do cristalizador.

t (h)	m (g mL amostrado ⁻¹)
0,33	0,179
0,83	0,313
1,33	0,345
1,83	0,416
2,18	0,400

Realizando a análise com relação ao tamanho médio de produtos, os experimentos realizados para amostragem do Ponto 2 apresentaram os resultados mostrados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Dados de tamanho médio de cristais para os testes de cristalização com amostragem no Ponto 2.

t (h)	$D \times 10^6$ (m)	$\sigma \times 10^6$ (m)
0	5,612	0,050
0,33	5,8170	0,626
0,83	5,0815	0,274
1,33	5,7395	1,298
1,83	5,6925	0,142
2,18	5,1785	0,921

Com relação à dimensão média das sementes alimentadas, de $5,612 \pm 0,050 \times 10^{-6}$ m, não foi evidente crescimento significativo em nenhum tempo de amostragem para o processo de cristalização, nem aumento pronunciado da dimensão média dos cristais para o ponto de amostragem analisado.

Com agitação por vibração, esperava-se que todas as partículas estivessem suspensas, e pela supersaturação existente, iriam crescer. Esses resultados indicam uma contradição a esse conceito, que pode ter significado na existência de zonas com pouca circulação de partículas (formação de zonas com acúmulo de partículas) e/ou mesmo nucleação secundária expressiva ao longo da etapa, nessas condições de operacionais, causadas pelo atrito cristal-cristal e cristais-superfície. Interferentes também podem estimular o processo de nucleação, primária no caso.

A concentração da solução para o ponto de amostragem selecionado pode ajudar na análise do processo de cristalização com soro de queijo. A Figura 4.37 apresenta o gráfico da concentração da solução supersaturada de lactose em função do tempo de processo, para amostragem no ponto inferior (ponto de amostragem 2).

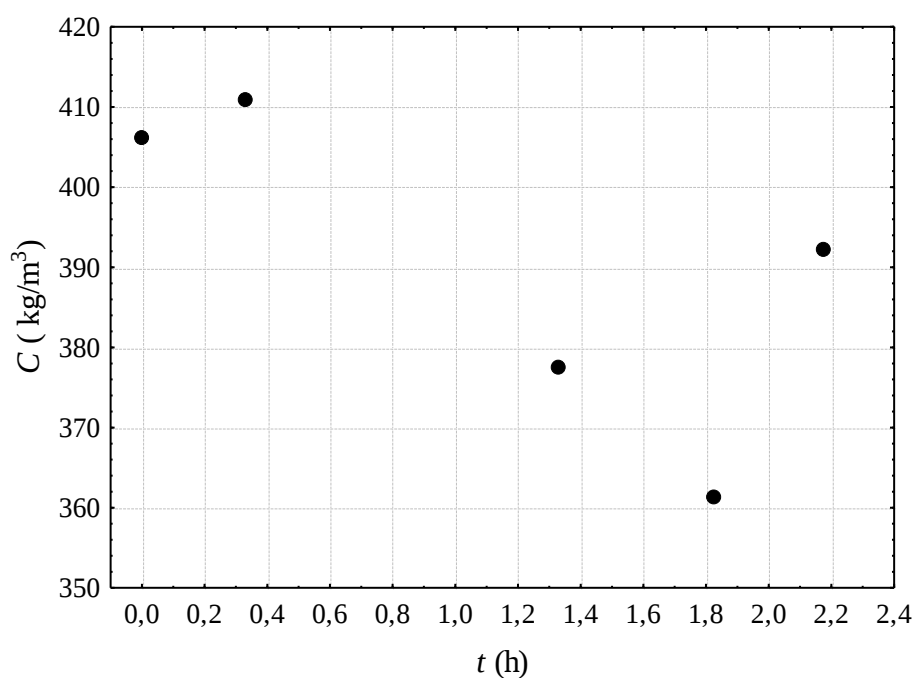


Figura 4.37 – Gráfico da concentração da solução em função do tempo de cristalização de lactose para o ponto de amostragem inferior.

Apesar da Tabela 4.24 não indicar crescimento cristalino no ponto de amostragem 2, localizado no fundo do cristalizador, as amostragens relacionadas à concentração das águas mães apresentam decréscimo, sob um ponto de vista global, o que indicaria presença de crescimento cristalino dos cristais/núcleos em suspensão ou, mais discretamente, de nucleação primária pela presença de interferentes.

A solução supersaturada que envolve a rede cristalina no ponto de amostragem 2 sofreu decréscimo em sua concentração ao longo do processo, o que pode estar relacionado ao crescimento cristalino na massa cristalina de diferentes regiões do leite, visto que o movimento macroscópico da solução é maior que o dos cristais no fundo do cristalizador.

Capturas dos produtos das amostragens da porção inferior do cristalizador foram realizadas, sendo apresentadas na Figura 4.38.

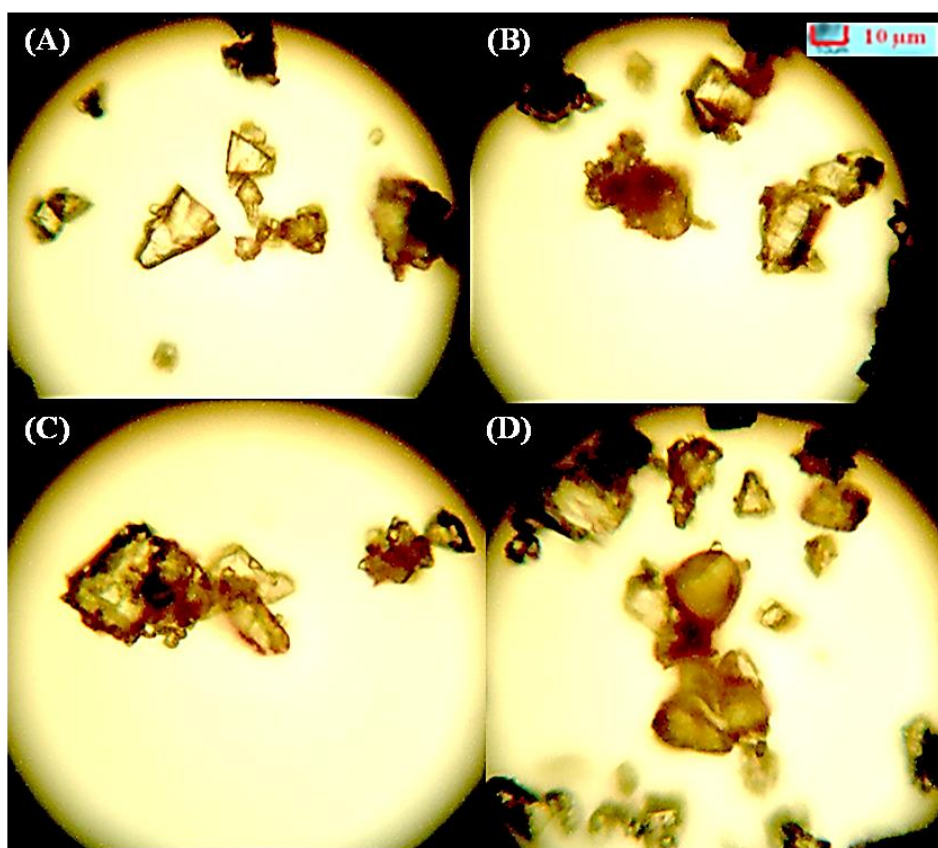


Figura 4.38 - Capturas dos cristais de lactose com amostragem na porção central do cristalizador.

Notou-se uma maior presença de micro partículas e finos aderidos nas superfícies cristalinas, características de operações com taxa de circulação ineficiente, o que reforça a suposição de uma zona de baixa circulação ou de acúmulo acentuado de partículas submetidas à circulação ineficiente.

O maior detalhamento das capturas realizadas para os cristais produzidos nas etapas de cristalização de lactose a partir de soro de queijo purificado e concentrado são apresentados no Apêndice F.

4.6.3 – Análise do Grau de Pureza dos Produtos da Cristalização

A cristalização da alfalactose monoidratada a partir de soluções aquosas supersaturadas foi estudada com muitos detalhes nos últimos anos. A utilização da forma batelada em leito vibrado tem utilização comprovadamente mais eficiente em relação aos métodos convencionais, principalmente na qualidade final de produtos (TEIXEIRA et al., 2012a).

A operação de cristalização é relevante pela produção de cristais/partículas de elevada pureza ao final do processo, que, mesmo a partir de misturas e soluções impuras os cristais apresentam uma relativa pureza, sendo a principal força motriz do processo o grau de supersaturação da solução.

Para quantificação dos açúcares, utilizou-se o método de cromatografia líquida (HPLC) realizada no cromatógrafo marca Shimadzu modelo LC-20A Prominence, coluna SUPELCOGEL C-610H. Empregou-se como fase móvel ácido fosfórico (0,1%), operou-se com fluxo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura do forno 32°C e volume de injeção de $20 \mu\text{L}$.

Dos ensaios realizados para determinação do grau de pureza dos produtos da cristalização da lactose a partir do soro de queijo purificado e concentrado, pode-se avaliar a efetividade da operação na produção de partículas de elevada pureza. Nota-se que o processo de recristalização é uma alternativa comprovada à obtenção de cristais com elevada pureza, voltados a aplicações mais específicas que a exige.

A Tabela 4.25 apresenta os resultados da análise de pureza para os componentes:

- soro de queijo *in natura*;
- soro de queijo purificado, obtido do tratamento utilizando coagulante orgânico com subsequente separação e centrifugação;
- soro em pó seco, obtido apenas pela secagem do soro de queijo purificado;
- lactose comercial, utilizada como semente nos ensaios de cristalização para o planejamento experimental com semente comercial;
- cristais de semente específica, que foram os cristais produzidos à temperatura de 7°C , utilizados como sementes nos ensaios do PCC de semente específica e nos testes de cristalização com soro de queijo concentrado.
- produtos da cristalização com soro (lavagem álcool etílico PA), que são cristais obtidos do processo de cristalização a partir do soro de queijo purificado e com semente específica lavados com álcool etílico PA;
- produtos da cristalização com soro (lavagem álcool etílico PA+ álcool etílico 75°GL), que são cristais obtidos no processo de cristalização com soro de queijo

purificado e com sementeira específica, lavados com álcool etílico PA e álcool etílico 75°GL ao final do processo;

- lactose PA (Proquímios, 99,5%).

Maiores detalhes das medições realizadas e curva padrão construída para a lactose são apresentados no Apêndice G.

Tabela 4.25 – Análise de pureza dos componentes utilizados e produzidos no processo de cristalização de lactose a partir de soro de queijo.

Substância	Concentração teórica (g L ⁻¹)	Concentração (g L ⁻¹)	Pureza (%)
Soro in natura	-	49,23 ± 0,05	-
Soro purificado	-	47,34 ± 0,04	-
Soro em pó (seco)	3,49	4,97	70,20
Lactose comercial (MEGGLE)	5,0	4,27	85,30
Cristais sementeira específica	5,0	4,53	90,65
Produtos cristalização com soro (lavagem álcool etílico PA)	4,28	4,34	95,13
Produtos cristalização com soro (lavagem álcool etílico PA+75°GL)	4,56	4,16	97,20
Lactose PA	5,0	4,949	98,98

A análise realizada para o soro de queijo mostra um resultado para a concentração de lactose de acordo com a literatura, que prevê concentração média para o soro do tipo doce próxima a 5 % em massa (ORDÓÑEZ, 2005).

Com relação ao soro purificado, obteve-se uma concentração de lactose próxima ao do soro de queijo in natura, ocorrendo uma pequena quantidade de lactose extraída no processo de purificação utilizando coagulante orgânico, sendo de 3,84 %. A mesma abordagem, realizada através do equipamento espectrofotômetro, apresentou remoção de lactose de 11,70 %.

O soro em pó, produzido pela simples secagem do soro purificado, apresentou pureza de 70,20 %, apresentando-se condizente com a literatura que referencia os valores de 73 a 68 % (ORDÓÑEZ, 2005).

O teste de pureza foi realizado para a lactose comercial, utilizada no preparo das soluções saturadas nos planejamentos e como sementes no planejamento com sementeira comercial, que apresentou pureza de 85,30 %.

Os cristais da sementeira específica foram cristais produzidos a partir de soluções supersaturadas preparadas com lactose comercial, que apresentaram pureza de 90,65 %, valor maior que a lactose comercial de outros fornecedores.

Quando relacionado aos produtos obtidos nos processos de cristalização com soro de queijo concentrado e purificado, eles apresentaram elevada pureza, independentemente do método de lavagem ao final da cristalização, com pequena elevação no percentual (2,18 %) quando o álcool em sua forma diluída foi utilizado. Verifica-se uma elevação da pureza dos produtos em relação à sementeira utilizada (cristais sementeira específica), o que é benéfico e característico do processo de cristalização.

A análise da lactose PA foi realizada a título de verificação, apresentando valor próximo ao da especificação do produto, que era de 99,50 %.

4.7 – Testes de Cristalização com Monitoramento *In Situ*

Os testes de cristalização de lactose com monitoramento *in situ*, utilizando as tecnologias FBRM e PVM, foram realizados com soluções preparadas com lactose comercial e com soluções de soro de queijo purificado (tratado com Tanfloc) e concentrado.

O monitoramento em tempo real permitiu a análise minuciosa do processo de cristalização de lactose em soro de queijo purificado, como avaliação de fenômenos de nucleação primária e secundária, hábito cristalino, monitoramento da população de partículas, tempo de estagnação do processo, distribuição de diâmetro de corda e demais ocorrências observadas durante os experimentos.

4.7.1 – Cristalização Convencional com Solução de Lactose Comercial em Fase Densa

A cristalização convencional é reportada como o processo de cristalização que utiliza um vaso de cristalização encamisado dotado de agitador do tipo paleta rotativa.

A solução utilizada neste experimento foi preparada com lactose comercial, na concentração de saturação que resultasse em um valor de supersaturação (de 1,88) correspondente ao valor ótimo obtido no PCC com sementeira específica, para a temperatura de operação de 50,0°C.

A rotação utilizada correspondeu à frequência de oscilação do excêntrico da unidade de vibração, no adimensional de vibração obtido pela otimização do PCC com sementeira específica.

A sementeira utilizada nos experimentos do planejamento composto central, $1,786 \times 10^{-1}$ kg de sementes L de solução⁻¹, foi mantida para o experimento, que operou, portanto, em fase densa.

A Figura 4.39 apresenta a contagem de partículas realizada pelo equipamento FBRM durante todo o processo de cristalização de lactose.

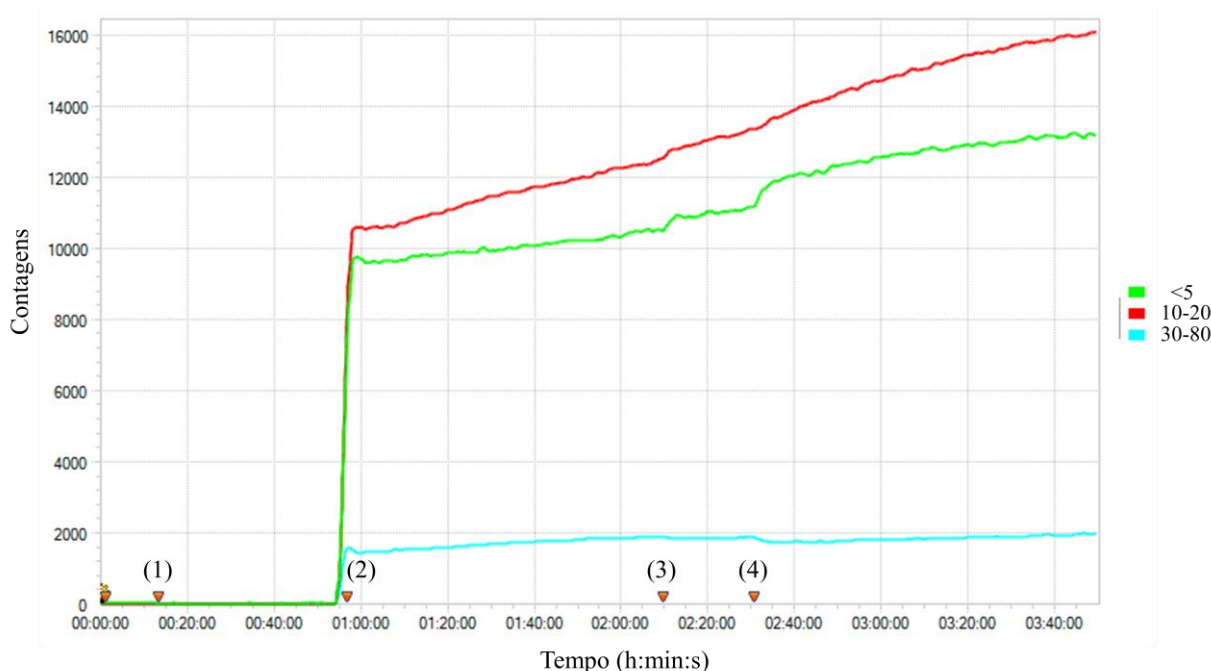


Figura 4.39 – Contagens do número de partículas em função do tempo de cristalização para as faixas $<5,0 \times 10^{-6}$ m, 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m e 30×10^{-6} m a 80×10^{-6} m. Ponto (1): inserção da solução no cristalizador e ajuste da rotação em 250 rpm; Ponto (2): Sementeira; Ponto (3): alteração da rotação para 500 rpm; Ponto (4): alteração da rotação para 800 rpm.

Com os dados da Figura 4.39, foi quantificada uma grande presença de cristais com tamanho de corda menor que 20×10^{-6} m, representando cerca de 93,4 % da população de cristais, quando as sementes foram adicionadas no cristalizador (2) e incremento significativo do número de cristais durante o processo de cristalização.

O crescimento dos cristais resulta no aumento do comprimento de corda, que é a distância linear entre as duas extremidades do cristal que foi atravessado pelo feixe de luz, concluindo assim que os cristais mudam de faixa no decorrer do processo.

O aumento do número de finos (cristais menores que 5×10^{-6} m) provavelmente está relacionado ao processo de nucleação secundária, provocada pelo atrito dos cristais e os componentes do cristalizador e cristal-cristal. A hipótese se confirma com os aumentos da rotação da paleta rotativa, realizadas no decorrer do processo de cristalização (pontos 3 e 4). Como resultado dessas alterações, a contagem para partículas menores que 20×10^{-6} m aumentou subitamente, havendo também diminuição na contagem de partículas entre 30×10^{-6} m e 80×10^{-6} m.

A Figura 4.40 apresenta o comportamento do diâmetro médio de corda durante o processo de cristalização na unidade convencional e operação em fase densa.

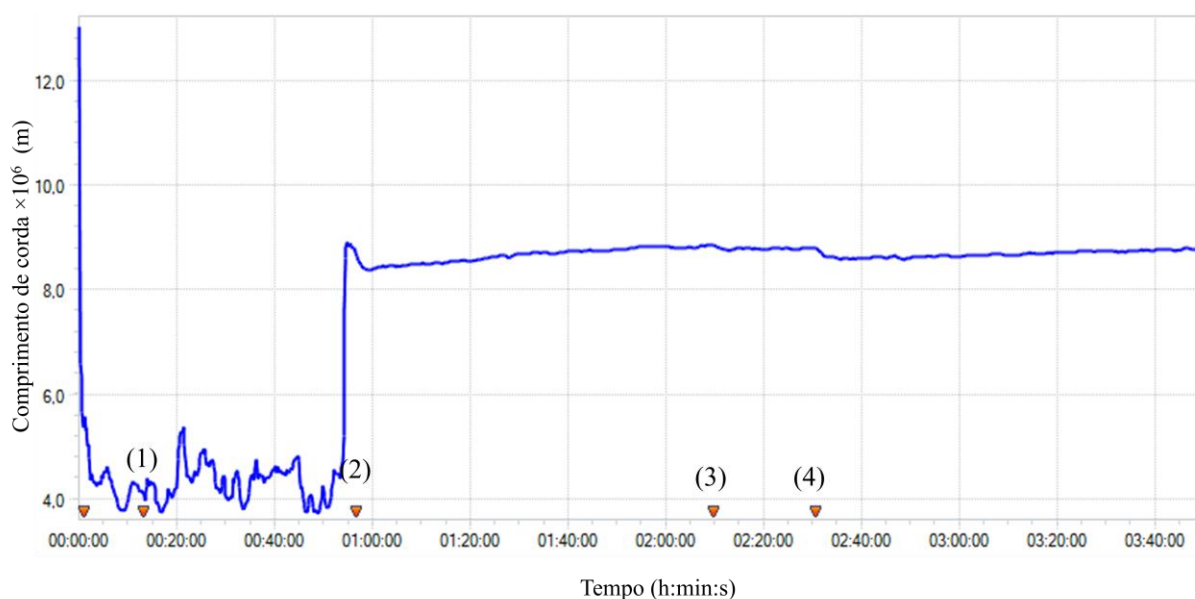


Figura 4.40 – Mediana do comprimento de corda em função do tempo de cristalização, para o experimento de cristalização com unidade convencional e fase densa. Ponto (1): inserção da solução no cristalizador e ajuste da rotação em 250 rpm; Ponto (2): Semeadura; Ponto (3): alteração da rotação para 500 rpm; Ponto (4): alteração da rotação para 800 rpm.

Verifica-se na Figura 4.40 o incremento gradual na dimensão média de corda a partir do instante em que o processo de semeadura foi realizado (2). Quando foram realizadas as alterações na rotação do agente rotativo, houve decréscimo imediato da dimensão média, apresentando novamente crescimento de cristais com o decorrer do processo. O decréscimo

está diretamente relacionado à nucleação secundária que foi intensificada com o aumento da rotação e, conseqüentemente, com o aumento do contato cristal-cristal e dos cristais com a paleta rotativa e paredes.

A Figura 4.41 apresenta a distribuição de comprimento de corda em função do número de contagens, para vários tempos processuais relevantes.

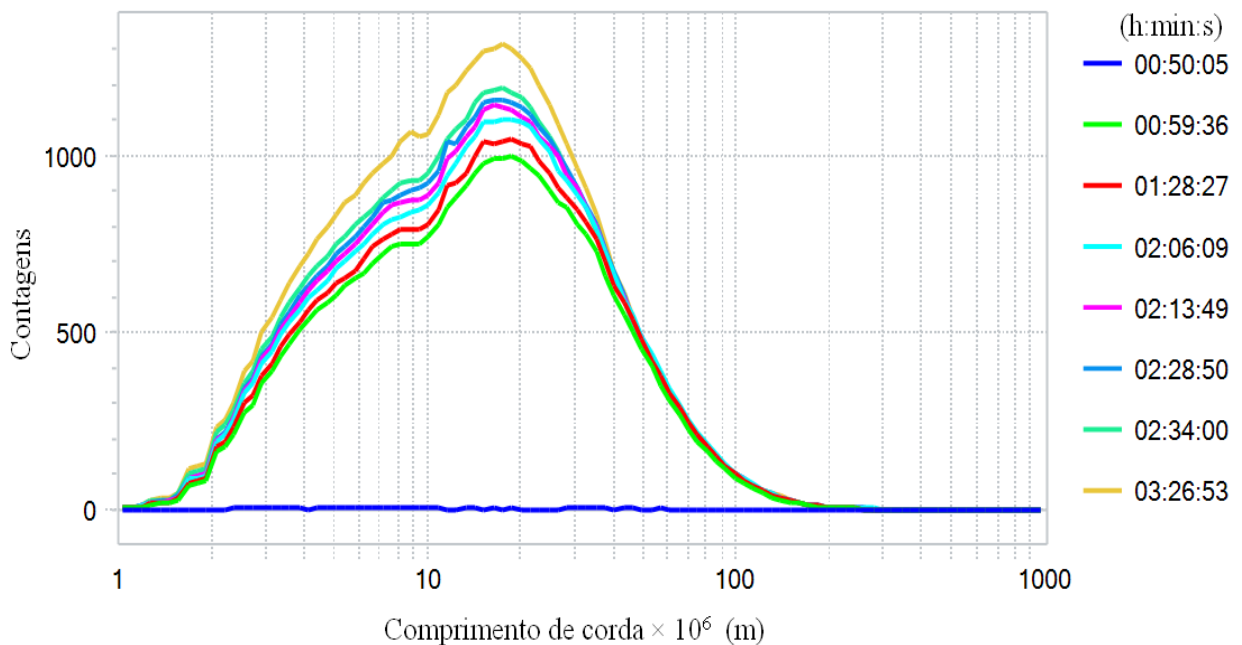


Figura 4.41 – Distribuição de comprimento de corda em função do número de contagens durante o tempo de processo.

Da análise com o equipamento FBRM, avaliou-se que não ocorreu nucleação primária durante o processo de resfriamento da amostra, que correspondeu ao resfriamento da temperatura de saturação (ponto 1) até a temperatura de operação.

Após o processo de sementeira, foram realizadas inúmeras capturas dos cristais no processo em fase densa, conforme apresenta Figura 4.42.

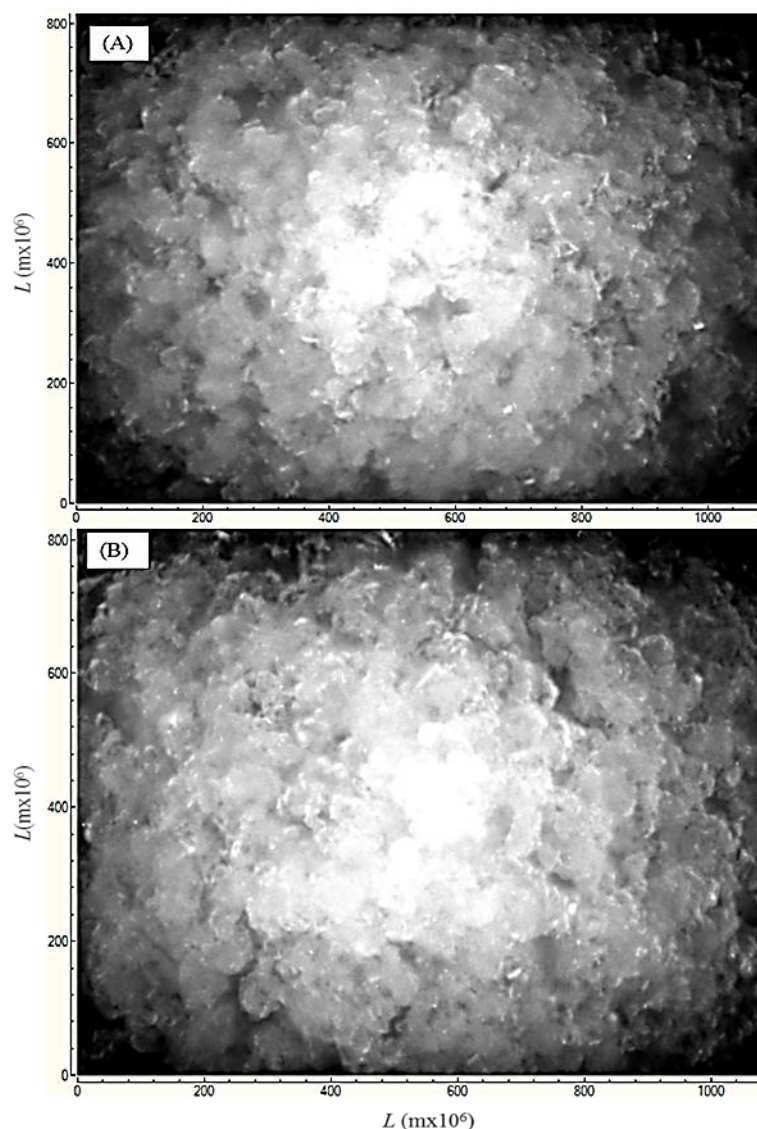


Figura 4.42 – Capturas dos cristais em suspensão no teste em fase densa com lactose comercial, na unidade convencional: (A) captura realizada após a semeadura; (B) captura realizada antes do aumento da rotação, operando com rotação de 250 rpm.

A operação em fase densa propicia uma grande quantidade de cristais originalmente no leite. Com isso, a distinção dos cristais nas capturas realizadas foi dificultada. Na Figura 4.42, pode-se notar que, logo após o processo de semeadura, há maior distinção dos cristais, na qual foi ainda possível notar pequenas estruturas cristalinas. Na captura B, a distinção fica ainda mais dificultada, justamente pelo aumento do número de partículas, que foi aproximadamente de 20%.

Com o intuito de melhor monitorar o hábito cristalino e o desenvolvimento dos cristais ao longo do processo, foi avaliada a diminuição no número de sementes, que teoricamente aumentaria as variáveis de avaliação pelo software.

4.7.2 – Cristalização em Sistema Vibrado com Solução de Lactose Comercial em Fase Densa

A cristalização em vibração foi realizada na unidade experimental de cristalização por vibração, com as referidas adaptações apresentadas para o experimento.

A solução utilizada neste experimento foi preparada com lactose comercial, na concentração de saturação que resultasse em um valor de supersaturação correspondente ao valor ótimo obtido no PCC com sementeira específica, para a temperatura de operação de 50,0°C.

O adimensional de vibração obtido pela otimização do PCC com sementeira específica.

A sementeira utilizada (sementes específicas) nos experimentos do planejamento composto central, $1,786 \times 10^{-1}$ kg de sementes L de solução⁻¹, foi mantida.

A Figura 4.43 apresenta a contagem realizada pelo equipamento FBRM durante toda a etapa.

A Figura 4.43 apresenta o crescimento da população cristalina após a operação de sementeira, seguindo uma tendência de igualdade de número de partículas de 10 a 30×10^{-6} m até o tempo 1h e 20 min, momento no qual ocorreu a estagnação no número de partículas $< 10,0 \times 10^{-6}$ m e expressivo aumento no número de partículas com dimensão $> 30 \times 10^{-6}$ m. As partículas entre 10×10^{-6} m a 30×10^{-6} m apresentaram pouco aumento após um período de 2 h.

A distribuição da Figura 4.44 apresenta um acréscimo no número de partículas na faixa entre 50×10^{-6} m e 200×10^{-6} m para o tempo 1 h e 42 min, em relação à sementeira (38 min), representando o crescimento dos finos inseridos nas sementes (alargamento da curva em sua porção direita), como também um possível processo de nucleação secundária, representado pelo aumento do número de finos.

Para o tempo de processo 2 h e 42 min, o crescimento cristalino se torna mais evidente com o alargamento da curva de distribuição à direita. Para esse tempo nota-se também um aumento no número de cristais maiores que 400×10^{-6} m, faixa que teve contagem praticamente nula durante todo o processo. O desenvolvimento de partículas nessa faixa deve estar ligado à agregação cristalina, comum para tempos de processo muito elevados.

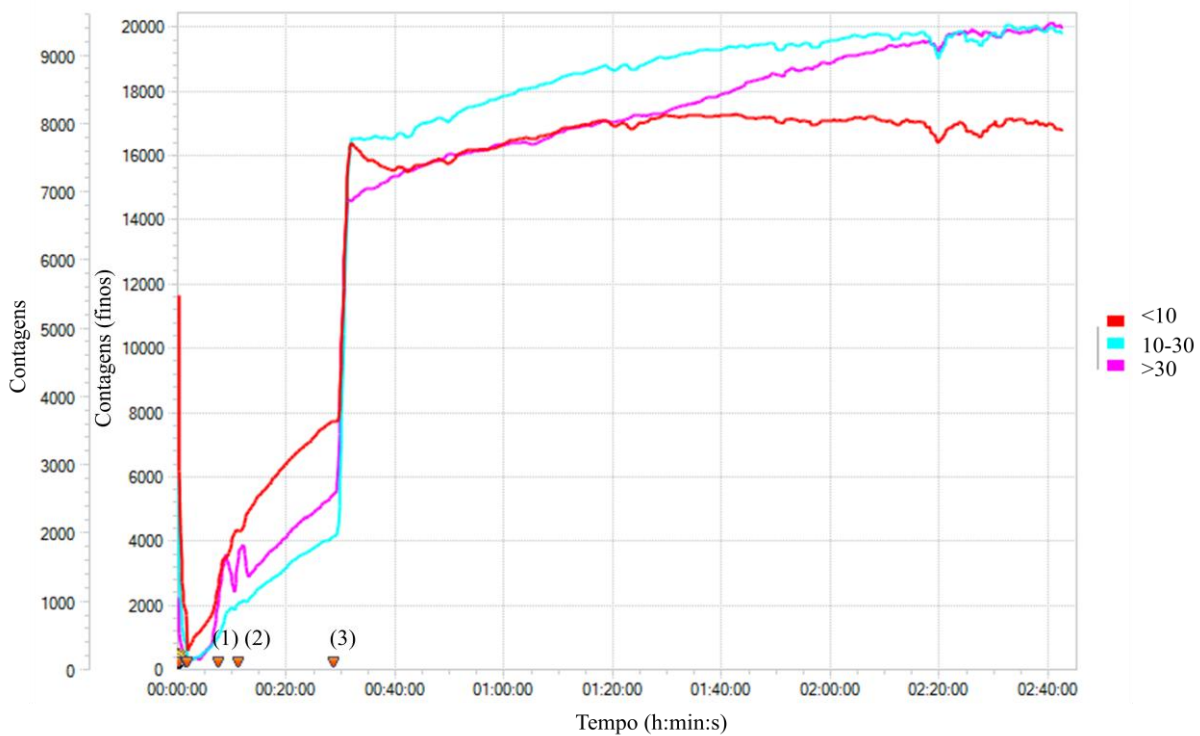


Figura 4.43 – Gráfico do número de contagens em função do tempo de cristalização para as faixas $<10,0 \times 10^{-6}$ m (finos), 10×10^{-6} m a 30×10^{-6} m (finos) e $>30 \times 10^{-6}$ m. Ponto (1): inserção da solução no cristalizador, ajuste da rotação e início do resfriamento; Ponto (2): Período intermediário ao resfriamento; Ponto (3): Sementeira.

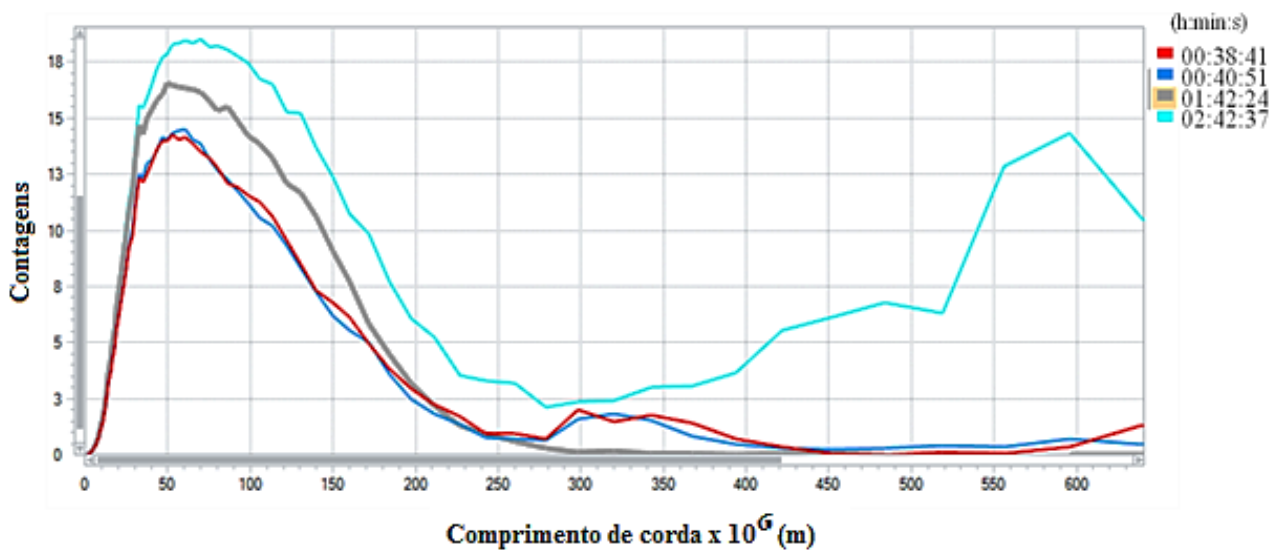


Figura 4.44 – Distribuição de comprimento de corda para diferentes tempos de processo.

Tais tendências podem também ser observadas na Tabela 4.26. Os dados para a mediana representam um acréscimo na dimensão média cristalina ao longo da etapa de cristalização, sendo ainda evidente a efetividade do crescimento cristalino, principalmente pelo sistema ter operado em fase densa (elevado número de sementes).

Tabela 4.26 – Mediana e contagens para tempos de processo distintos.

Tempo (min)	27	34	38	40	102
Mediana (m x 10 ⁻⁶)	8,5	13,0	13,2	13,3	13,6
Contagens < 10×10 ⁻⁶ m	7608,1	15915,1	15583,3	15609,5	17266,5
Contagens 10 a 30×10 ⁻⁶ m	4021,4	16503,4	16528,9	16686,0	19380,1
Contagens > 30×10 ⁻⁶ m	2465,8	7034,8	7173,8	7245,8	8495,4

As capturas de cristais realizadas durante o processo de resfriamento da solução para a temperatura de operação apontaram uma crescente presença de micropartículas em solução, relacionadas, provavelmente, à presença de impurezas em solução que, aliadas ao aumento da supersaturação, causam a nucleação primária. A Figura 4.45 apresenta as capturas realizadas durante esse período.

As capturas realizadas durante o processo de cristalização não apresentaram resolução adequada devido a grande quantidade de partículas em solução (fase densa), o que restringiu a análise do processo por imagens.

4.7.3 – Cristalização em Sistema Vibrado com Solução de Soro Concentrado em Fase Densa

A solução utilizada neste experimento foi preparada por concentração de soro de queijo purificado com Tanfloc, até a concentração indicada de 46% em massa (lactose/solução), alcançando assim a concentração desejada para um grau de supersaturação de 1,88. A temperatura de operação foi de 50,0°C.

A frequência de rotação do excêntrico na unidade de vibração correspondeu ao adimensional de vibração obtido pela otimização do PCC com semeadura específica.

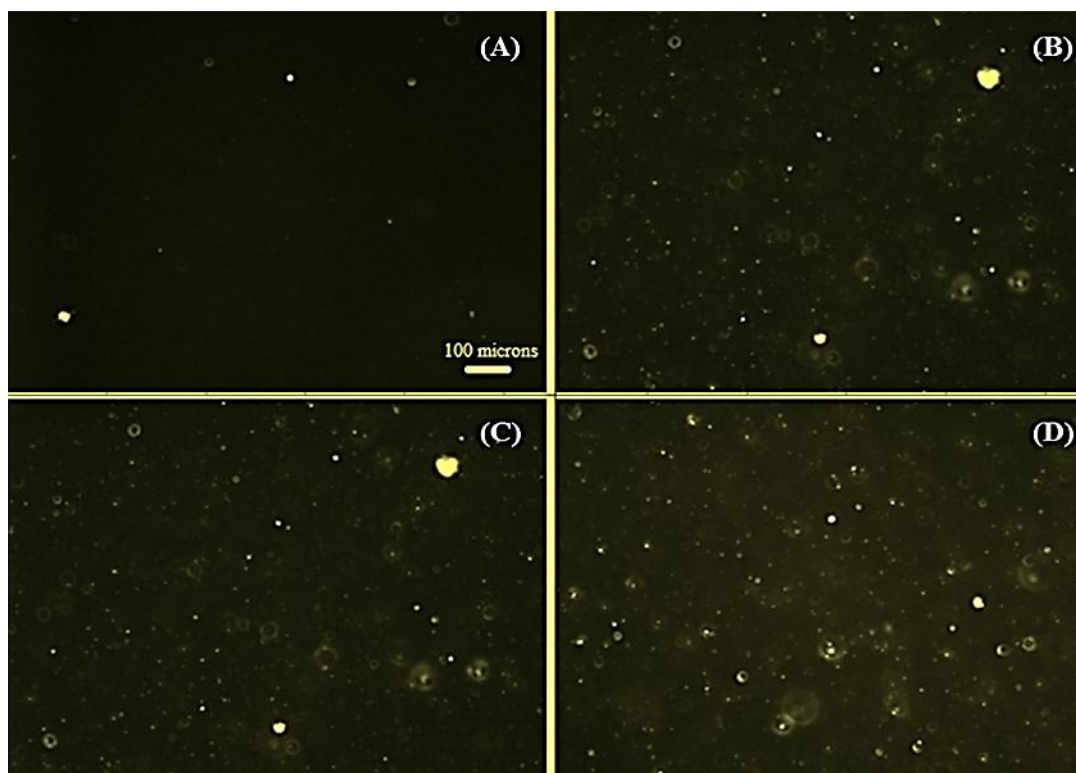


Figura 4.45 – Capturas realizadas durante o resfriamento da solução à temperatura de operação. (A) 2 min; (B) 9 min; (C) 19 min; (D) 28 min.

A semente utilizada foi semelhante à utilizada nos experimentos em fase densa com lactose comercial, fixada em $1,786 \times 10^{-1}$ kg de sementes L de solução⁻¹.

A Figura 4.46 apresenta o número de partículas para diferentes faixas de tamanho durante todo o processo descrito.

Antes da semente, foi notável a presença de micropartículas desde o início do processo de resfriamento, que, possivelmente, consistem em interferentes presentes no soro concentrado tais como sais, gorduras e proteínas principalmente, podem promover também a nucleação primária da lactose disponível na solução supersaturada no início do processo.

Após a semente, notou-se um pequeno acréscimo no número de cristais nas faixas $<5,0 \times 10^{-6}$ m e 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m. A contagem para a faixa 30×10^{-6} m a 800×10^{-6} m manteve-se praticamente estável.

Com os aumentos realizados nas frequências de vibração, houve grande alteração no número de partículas. Verificou-se grande aumento no número de partículas para as faixas $<5,0 \times 10^{-6}$ m e 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m e diminuição do número de partículas para a faixa 30×10^{-6} m a 800×10^{-6} m, provocadas pelo aumento da circulação da suspensão, e pela nucleação secundária, respectivamente.

As adaptações realizadas nos discos de agitação para inserção das sondas provocaram uma grande alteração da fluidodinâmica da unidade com relação aos testes originais, diminuindo a circulação de partículas.

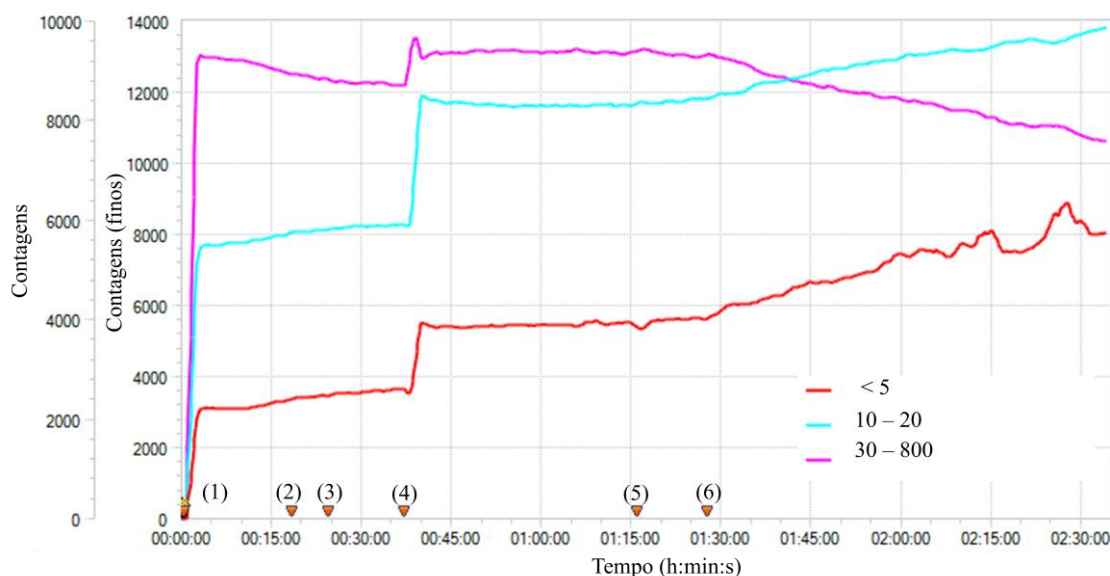


Figura 4.46 – Número de partículas em função do tempo de cristalização para as faixas $<5,0 \times 10^{-6}$ m (finos), 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m (finos) e 30×10^{-6} m a 800×10^{-6} m. Ponto (1): inserção da solução no cristalizador, ajuste da rotação e início do etapa de resfriamento; Ponto (2): Etapa de resfriamento, temperatura $55,9^{\circ}\text{C}$; Ponto (3): Etapa de resfriamento, temperatura $51,3^{\circ}\text{C}$; Ponto (4): Semeadura; Ponto (5): Alteração da rotação do excêntrico para 400 rpm; Ponto (6): Alteração da rotação do excêntrico para 500 rpm.

A Figura 4.47 apresenta a distribuição de comprimento de corda em função do número de partículas para diferentes tempos de processo, na cristalização de lactose a partir de soro concentrado na unidade de vibração, em fase densa.

Verifica-se, avaliando os dados da Figura 4.47 e Tabela 4.27, a presença de partículas antes da semeadura (37 min), contando com pequena alteração do tempo de processo 5min até o tempo de processo 35 min, em que se deve considerar a presença de interferentes em solução acompanhada de uma possível nucleação primária durante o período. O tempo de operação 39 min, logo após a etapa de semeadura, representa a base para a análise da operação que segue, com alargamento da curva de distribuição (tempos 56 e 72 min) e aumento do número de finos após aumento do grau de agitação (120 min).

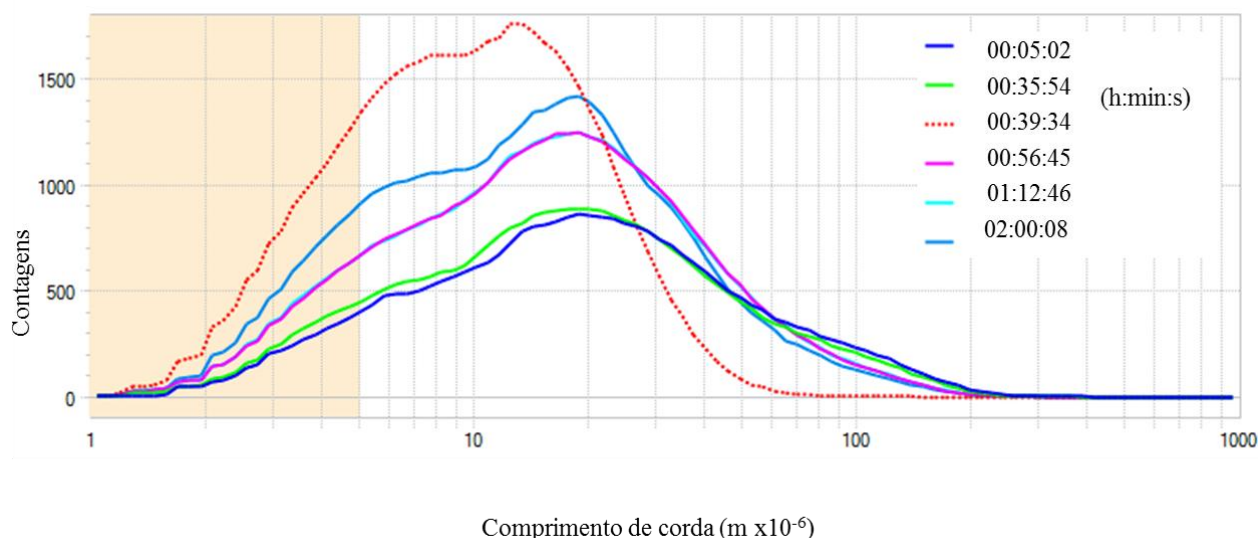


Figura 4.47 – Distribuição de comprimento de corda em função do número de partículas para diferentes tempos do processo de cristalização de lactose por vibração a partir de soro concentrado em fase densa.

A Tabela 4.27 apresenta dados da mediana e contagens em diferentes faixas de tamanho fornecidos pelo equipamento, em diferentes tempos de cristalização com soro concentrado utilizando o leito vibrado.

Após a sementeira, que ocorreu no tempo de processo 35 min, houve pequeno aumento no número de partículas finas, e decréscimo quase nulo no número de partículas maiores (30 a 800×10^{-6} m). Quando a agitação foi aumentada, houve significativo aumento no número de finos, indicando a ocorrência intensa de nucleação secundária. A mediana apresentou tendência de decréscimo ao longo do processo, principalmente após o aumento do adimensional de vibração.

As capturas realizadas no período de inserção da solução no cristalizador e durante a etapa de resfriamento do cristalizador são apresentados na Figura 4.48.

Tabela 4.27 – Mediana e contagens para tempos de processo distintos.

Tempo (min)	5	33	35	52	71	120
Mediana ($m \times 10^{-6}$)	8,97	8,44	9,54	9,33	9,26	8,25
Contagens $< 5,0 \times 10^{-6}$ m	10990,6	12379,1	11424,9	12090,9	12276,1	16126,6
Contagens $10 - 20 \times 10^{-6}$ m	12382,5	12671,7	16555,0	16758,4	16725,3	17521,1
Contagens $30 - 800 \times 10^{-6}$ m	2831,3	2508,9	2373,8	2198,7	2203,6	1987,8

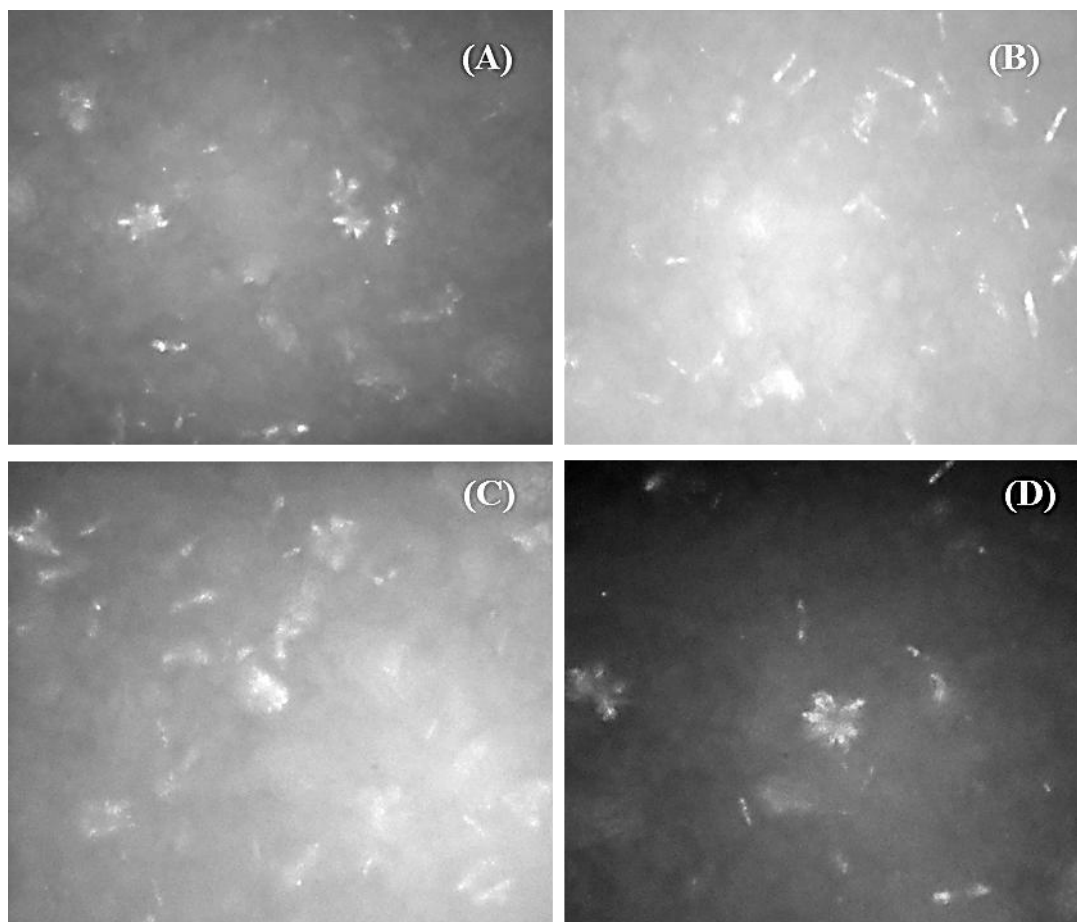


Figura 4.48 – Capturas dos cristais na operação da cristalização de lactose por vibração: (A) Inserção da solução no cristalizador – solução saturada; (B) 2 min após inserção da solução, ainda na saturação; (C) Etapa de resfriamento, $T=55,9^{\circ}\text{C}$; (D) 20 min após o carregamento, $T=50,0^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 4.48, verifica-se a presença de partículas de interferentes presentes em solução já na solução inicialmente acondicionada no cristalizador (A). Após início do processo de resfriamento ocorre o surgimento de superfícies aciculares, características de cristalização de lactose sob altas supersaturações e baixo grau de agitação (PARIMALADEVI; SRINIVASAN, 2014). Esses cristais possivelmente são de lactose monoidratada, que surgiram por nucleação primária pela ação de interferentes como centros de nucleação (MULLIN, 2001). No decorrer do procedimento de resfriamento, observando-se também a Tabela 4.27, há estabilidade na formação de núcleos, até se atingir a temperatura de operação ($50,0^{\circ}\text{C}$).

As capturas realizadas durante e após operação de semeadura, para os experimentos de cristalização de lactose em leito vibrado e fase densa, são apresentadas na Figura 4.49.

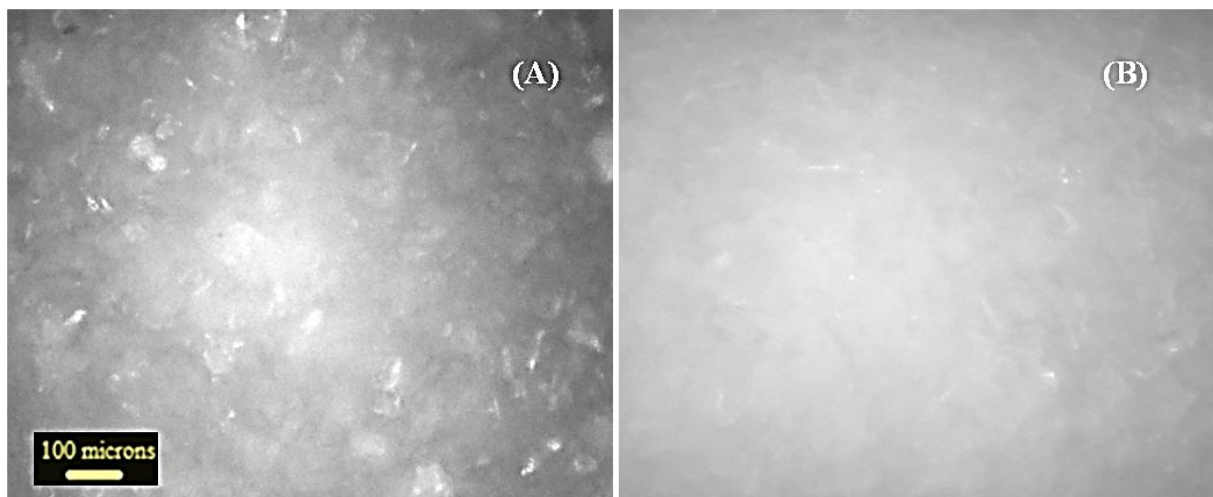


Figura 4.49 – Capturas dos cristais na operação de cristalização de lactose por vibração: (A) Inserção das sementes no cristalizador – captura durante a semeadura; (B) 46 min após a semeadura, rotação 400 rpm no excêntrico;

Após o procedimento de semeadura (A), que proporcionou o experimento em fase densa, nota-se a presença de cristais aciculares e piramidais em suspensão, que, com o aumento da rotação do excêntrico a 400 rpm (B), acabaram se fragmentando, propiciando assim o fenômeno de nucleação secundária. A visualização é prejudicada pela operação em fase densa, mas pode-se reforçar o comportamento pela observação da Figura 4.46.

4.7.4 – Cristalização em Sistema Vibrado em Solução Supersaturada de Soro em Fase Diluída

A solução utilizada neste experimento foi preparada com lactose comercial, na concentração de saturação que resultasse em um valor de supersaturação correspondente ao valor ótimo obtido no PCC com semeadura específica (de 1,88), para a temperatura de operação de 50,0°C.

A rotação utilizada correspondeu à frequência de oscilação do excêntrico da unidade de vibração, no adimensional de vibração obtido pela otimização do PCC com semeadura específica ($\Gamma=0,54$).

A sementeira foi utilizada em uma proporção de 10% da utilizada nos experimentos em fase densa, sendo assim fixada em $0,1786 \times 10^{-1}$ kg de sementes L de solução⁻¹, operando, portanto, em fase diluída.

A diminuição da quantidade de sementes e consequente operação em fase diluída foi realizada com o intuito de melhor monitorar o hábito cristalino, nucleação e outras condições processuais.

A Figura 4.50 mostra o número de partículas para diferentes faixas de tamanho.

A solução pós-início do resfriamento já apresentava finos, indicando a presença de interferentes e ocorrência de nucleação primária associada à presença destes. Após a sementeira, houve aumento do número de partículas, que, com o aumento da rotação no leito se tornou ainda mais expressiva, com exceção da faixa entre 30×10^{-6} m a 80×10^{-6} m, que apresentou decréscimo.

A Tabela 4.28 auxilia na realização da análise, apresentando também a mediana durante a operação. O número de partículas e mediana pré-semeadura sugere a presença de interferentes ou bolhas de ar em solução, que poderão ser mais bem avaliadas através das capturas realizadas neste período.

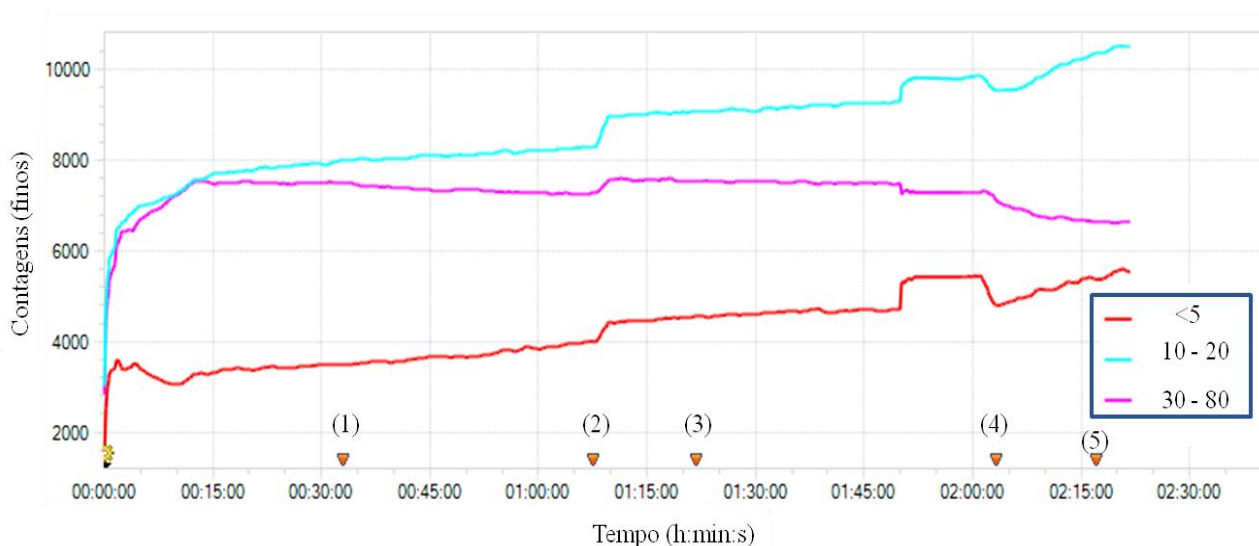


Figura 4.50 – Número de partículas em função do tempo de cristalização para as faixas $<5,0 \times 10^{-6}$ m (finos), 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m (finos) e 30×10^{-6} m a 80×10^{-6} m. Ponto (1): ajuste da rotação (250 rpm) e início do processo de resfriamento; Ponto (2): Sementeira; Ponto (3): Alteração da rotação para 400 rpm; Ponto (4): Alteração da rotação para 500 rpm; Ponto (5): Alteração da rotação para 800 rpm.

Tabela 4.28 – Contagens para diferentes faixas de tamanho e mediana monitoradas ao longo do processo.

Tempo (min)	5	33	61	69	76	81	106
Contagens $<5,0 \times 10^{-6}$ m	3332,7	3498,0	3872,2	4425,2	4502,1	4551,8	4679,0
Contagens 10 a 20×10^{-6} m	7002,2	8010,5	8223,9	8973,9	9048,0	9091,0	9258,2
Contagens 30 a 80×10^{-6} m	6769,1	7495,9	7258,7	7575,7	7581,7	7523,2	7496,5
Mediana ($m \times 10^{-6}$)	18,4	18,1	17,3	16,7	16,6	16,5	16,2

A Figura 4.51 mostra o gráfico da distribuição de comprimento de corda em função do número de contagens para tempos processuais distintos. Após a semeadura, notou-se pequena alteração na distribuição de comprimento de corda, apenas com aumento de contagem para as faixas.

As capturas realizadas no período de inserção da solução no cristalizador e durante o processo de resfriamento do cristalizador são apresentadas na Figura 4.52.

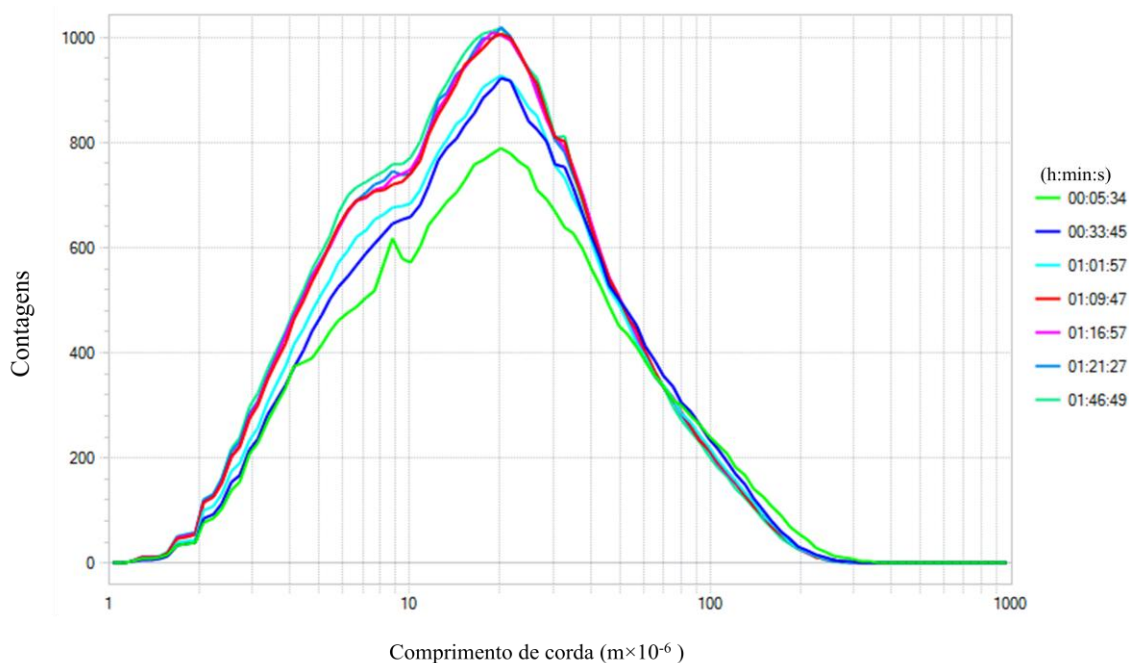


Figura 4.51 – Distribuição de comprimento de corda para o teste de cristalização com soro concentrado em fase diluída.

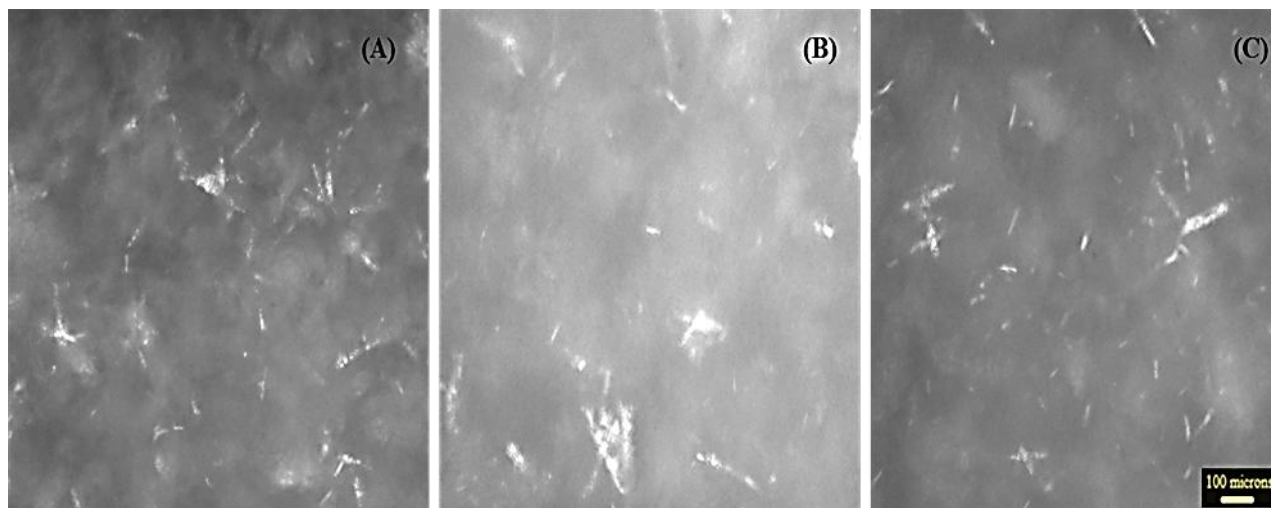


Figura 4.52 – Capturas dos cristais na operação de cristalização de lactose em fase diluída: (A) Inserção da solução no cristalizador; (B) Etapa de resfriamento, $T=60^{\circ}\text{C}$ (C) Etapa de resfriamento, $T=50,0^{\circ}\text{C}$;

Na Figura 4.52, observa-se a presença de partículas, mesmo quando a solução é dita saturada com lactose. O fato sugere a presença de interferentes que podem agir como núcleos para a nucleação primária, podendo atuar na diminuição da solubilidade da lactose, causando a formação de núcleos de lactose. Com o decorrer do processo de resfriamento há uma tendência de quebra das estruturas iniciais, até mesmo relacionada à agitação imposta desde o início do processo ou à dissolução das partículas (equilíbrio mutarotatório).

As capturas realizadas após o processo de semeadura, para os experimentos de cristalização de lactose em unidade convencional e fase diluída, são apresentados na Figura 4.53.

Logo após o processo de semeadura foi possível notar uma variedade de hábitos cristalinos em solução, desde superfícies piramidais até aciculares, sendo essas últimas provavelmente formas que cresceram das estruturas pré-semeadura. Com as alterações na taxa de agitação, houve uma tendência à formação de partículas menores (finos), provavelmente devido à nucleação secundária, que foi intensificada.

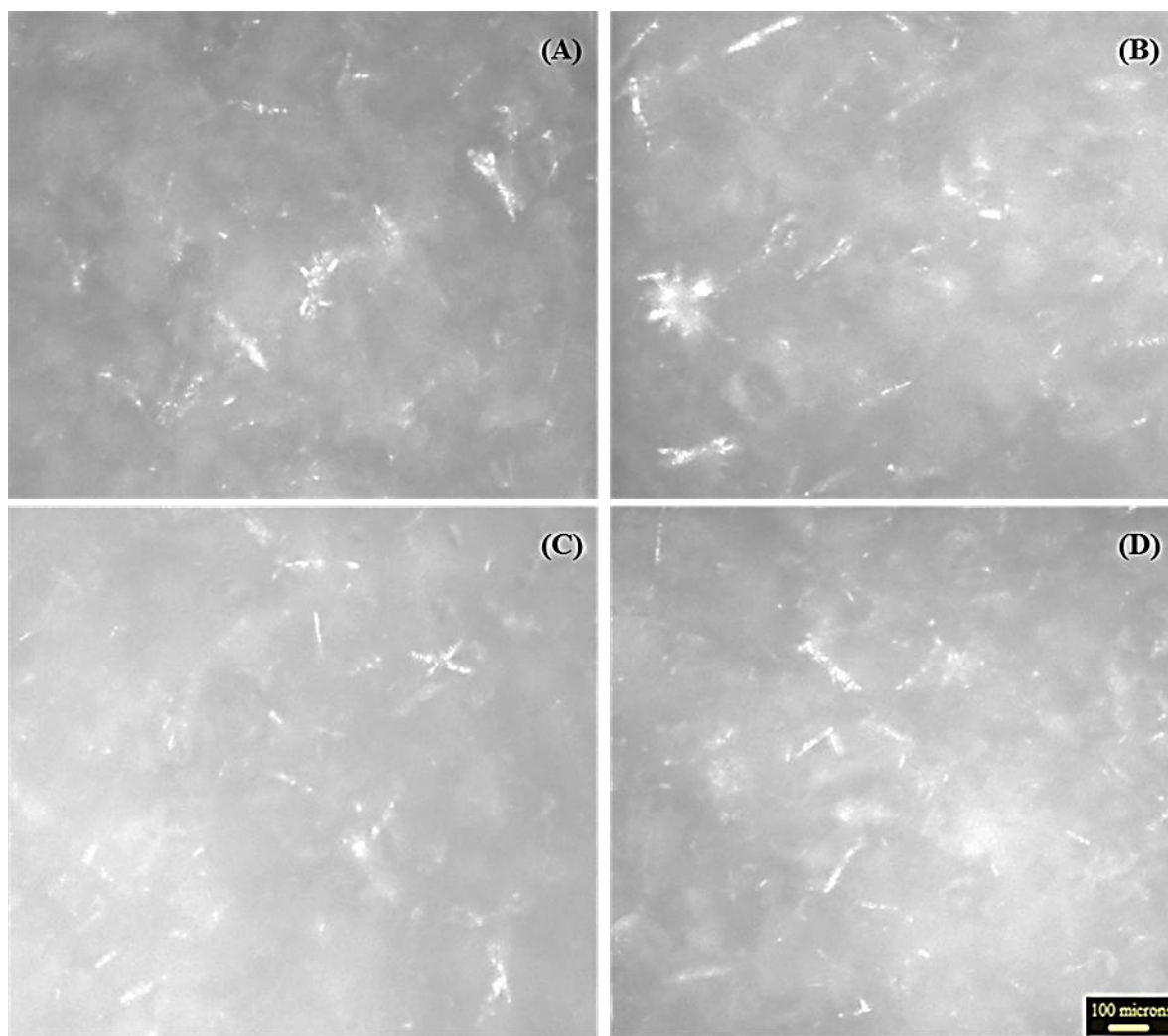


Figura 4.53 – Capturas dos cristais na operação de cristalização de lactose em unidade convencional e fase diluída: (A) Após semeadura – 5 min; (B) 33 min após inserção das sementes e 19 min após alteração da agitação a 400 rpm; (C) Após alteração da agitação a 500 rpm; (D) Após alteração da agitação a 800 rpm.

No capítulo foram apresentados os resultados obtidos nos testes dos planejamentos, otimização operacional, influência da semeadura utilizada, purificação do soro, ensaios de cristalização com soro purificado com amostragem e monitoramento *in situ*, e as discussões relacionadas aos mesmos.

O capítulo seguinte irá apresentar a conclusão dos estudos e procedimentos efetuados, avaliando de forma geral o atendimento aos objetivos do trabalho.

CAPÍTULO V – CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 – Conclusão

- A relação máxima de sementes por volume de solução, que mantém a fluidização do leito, de $1,79 \times 10^{-1}$ kg de sementes L de solução⁻¹.
- O rendimento máximo alcançado no planejamento com sementes comerciais foi 125,98%, e o que resultou no maior diâmetro final de $4,782 \times 10^{-6}$ m.
- Há grande influência da supersaturação e do tempo de operação sobre o rendimento mássico e tamanho.
- Foi verificado o aumento no rendimento da cristalização com o aumento do grau de supersaturação, principalmente para maiores tempos de processo. O adimensional de vibração, na faixa experimental utilizada, pouco influencia no rendimento. O tamanho médio final dos cristais é aumentado, operando em altas intensidades de agitação, quando a operação se dá a baixos níveis de supersaturação. Mas em baixos níveis de agitação/vibração essa tendência se inverte, sendo mais eficiente a operação em altos níveis de supersaturação. A explicação para as tendências pode ser baseada nas condições operacionais, visto que ambas desfavorecem o processo de nucleação e favorecem o crescimento cristalino.
- Na otimização, as condições preditas como as geradoras de máximas respostas, em relação às variáveis reais, apresentam valores de $S=1,88$ (+1,414), $\Gamma=0,566$ (-1,301) e $t=2,2$ h (+1,414), indicando respostas de 137,78 % e $4,798 \times 10^{-6}$ m. Quando testadas experimentalmente, resultaram nas respostas de $138,96 \pm 3,22$ % para o rendimento e $4,757 \pm 0,092 \times 10^{-6}$ m para o diâmetro médio final, com desvios em relação aos valores preditos de 0,85 % e 0,86 %, respectivamente.
- Observou-se uma diminuição do tamanho médio dos cristais, com relação ao tamanho médio das sementes inseridas no início do processo. Essa tendência pode estar relacionada à configuração das sementes utilizadas, que apresentam microestruturas aderidas na superfície dos cristais triturados. Por estarem dispostas em

solução na operação de cristalização, devido à vibração imposta, se desprendem formando novos núcleos de cristalização (em grande quantidade).

- Ao se empregar sementes com estruturas cristalinas bem definidas, ausência de quebras e rupturas superficiais e axiais, e com minimização das microestruturas de agregação superficiais, o rendimento máximo alcançado no PCC resultou no maior diâmetro final de $8,248 \times 10^{-6}$ m.
- A análise de significância realizada alcançou resultados similares ao PCC com semeadura comercial.
- Verificou-se o incremento do valor alcançado na resposta rendimento com o aumento do grau de supersaturação da solução, principalmente para adimensionais de vibração intermediários. Com relação ao efeito das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo de cristalização na resposta rendimento, verifica-se que maiores valores de resposta são alcançados com o aumento das variáveis codificadas.
- O aumento do grau de supersaturação proporciona aumento expressivo na resposta do diâmetro de cristais, sendo mais efetiva a operação em adimensionais de vibração menores, representado pelo ponto axial negativo do planejamento.
- A condição operacional da otimização operacional, testada experimentalmente, apresentou produtividade média de $119,0 \pm 2,1$ % e diâmetro médio de $8,06 \pm 0,22 \times 10^{-6}$ m. Esses valores representam desvios da ordem de 10,8 e 2,3%, respectivamente, em relação aos valores preditos, promovendo também o aumento na dimensão média através da característica particular das sementes utilizadas (crescimento percentual de 43,6 %).
- A purificação do soro de queijo in natura foi realizada com adição de coagulante orgânico à base de Tanino.
- Observou-se maior redução de gordura com concentrações de coagulante de $0,5 \times 10^{-3}$, $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹, alcançando remoção de 90 % das gorduras totais.
- Maior remoção de proteínas quando a concentração de coagulante foi de $2,0 \times 10^{-3}$ L L de soro⁻¹, representando uma remoção de 40,3 %.
- Concluiu-se que o tratamento realizado com concentração de 2 mL de Tanfloc L de soro⁻¹ foi o mais eficiente.

(A) Processo de cristalização utilizando soro de queijo purificado

i. Ponto de amostragem central

- Os resultados para o ponto de amostragem central mostram um aumento da massa de cristais com o tempo de cristalização. Observou-se uma tendência a uma condição assintótica no aumento mássico depois do tempo de 1,33 h, que pode ser associada ao equilíbrio das formas α e β presentes em solução.
- Os resultados de diâmetro médio cristalino apresentados apontam crescimento da fase cristalina presente na suspensão.
- A solução sofreu intenso decréscimo da concentração de lactose no início da cristalização. Ao longo da cristalização, a concentração foi apresentando diminuição, sendo simultaneamente observado um acréscimo no tamanho médio dos cristais amostrados, o que condiz com o esperado para processos de cristalização em que a lactose presente em solução se transfira para o retículo cristalino.
- No decorrer da operação há elevação na taxa de crescimento, que pode estar relacionada à taxa de mutarrotação que se eleva rapidamente após desequilíbrio da solução ou mesmo devido à diminuição da viscosidade da solução, devido à menor concentração de lactose em solução, o que diminui a espessura da camada limite, aumentando a taxa difusiva de lactose.
- A presença de interferentes, mesmo reduzida pela purificação, apresenta-se como fator relevante no processo de cristalização. Em suspensão podem promover a nucleação a partir da geração de núcleos das moléculas de interferentes, o que pode explicar a diminuição no tamanho médio cristalino inicial.

ii. Ponto de amostragem na base do cristalizador

- Os resultados da dimensão média indicam uma existência de zonas com pouca circulação de partículas (formação de zonas com acúmulo de partículas) e/ou mesmo nucleação secundária expressiva ao longo do processo.

- As amostragens relacionadas à concentração das águas mães apresentam decréscimo, sob um ponto de vista global, o que indicaria presença de crescimento cristalino dos cristais/núcleos em suspensão ou, mais discretamente, de nucleação primária pela presença de interferentes.

(B) Testes de cristalização com monitoramento *in situ*

i. Cristalização convencional com solução de lactose comercial em fase densa

- Verificou-se o aumento do número de finos (cristais menores que 5×10^{-6} m) que provavelmente está relacionado ao processo de nucleação secundária, que se confirma com o aumento da rotação da paleta rotativa, realizadas no decorrer do processo de cristalização.
- Notou-se o incremento gradual na dimensão média de corda a partir do instante que o processo de semeadura foi realizado.

ii. Cristalização em sistema vibrado com solução de lactose comercial em fase densa

- As micrografias realizadas durante o processo de resfriamento da solução para a temperatura de operação evidenciaram uma crescente presença de micropartículas em solução, provavelmente, relacionada à presença de impurezas em solução que, aliadas ao aumento da supersaturação, causam a nucleação primária.

iii. Cristalização em sistema vibrado com solução de soro concentrado em fase densa

- Antes da semeadura, foi notável a presença de micropartículas desde o início do processo de resfriamento. Essas, possivelmente, sendo interferentes presentes no soro concentrado tais como sais, gorduras e proteínas principalmente, que podem promover também a nucleação primária da lactose disponível na solução supersaturada no início do processo.
- Após a semeadura, notou-se um pequeno acréscimo no número de cristais nas faixas $<5,0 \times 10^{-6}$ m e 10×10^{-6} m a 20×10^{-6} m. A contagem para a faixa 30×10^{-6} m a 800×10^{-6} m manteve-se praticamente estável. Com os aumentos realizados nas frequências de oscilação, houve grande alteração no número de partículas, provocadas pelo aumento da circulação da suspensão, que promove o crescimento cristalino; e pela nucleação secundária, respectivamente.
- As adaptações realizadas nos discos de agitação para inserção das sondas provocaram uma grande alteração da circulação da suspensão da unidade com relação aos testes originais, diminuindo a circulação de partículas, o que inibe o crescimento cristalino.
- Através das capturas realizadas, verifica-se a presença de partículas de interferentes presentes em solução já na solução inicialmente acondicionada no cristalizador. Após início do processo de resfriamento, ocorre o surgimento de superfícies aciculares, características de cristalização de lactose sobre altas supersaturações e baixo grau de agitação.

iv. Cristalização em sistema vibrado em solução supersaturada de soro em fase diluída

- A solução pós-início do resfriamento já apresentava acréscimo no número de finos, indicando a ocorrência de nucleação primária associada à presença de interferentes.
- Após a semeadura, houve aumento do número de partículas, que, com o aumento da rotação no leito se tornou ainda mais expressiva, com exceção da faixa entre 30×10^{-6} m a 80×10^{-6} m, que apresentou decréscimo.
- Logo após a etapa de semeadura, foi possível notar uma variedade de hábitos cristalinos em solução, desde superfícies piramidais até aciculares, sendo estas últimas

provavelmente formas que se originam das estruturas pré-semeadura. Com as alterações na taxa de agitação, houve uma tendência à formação de partículas menores (finos), provavelmente devido à nucleação secundária que foi intensificada.

5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

- Analisar distintos métodos de purificação do soro de queijo visando a maior remoção de interferentes.
- Tentativa de padronização do soro de queijo para viabilizar o processo.
- Estudo da interferência de sais no soro de queijo.
- Avaliação de *scale-up* do cristalizador.
- Avaliação da quantidade ótima de sementes para rendimento, tamanho e hábitos cristalinos ótimos.
- Efetuar o curtimento das sementes mantendo as mesmas em solução saturada e efetuando filtração para separação de finos antes da adição das sementes.
- Avaliar melhores métodos de separação dos cristais das águas mães ao final da etapa de cristalização.
- Avaliar o tanino como um possível interferente na cristalização.
- Analisar a concentração de tanino nos produtos da cristalização.
- Aperfeiçoar a adaptação das sondas de análise *in situ* para não provocar grandes alterações no leite (*bypass*).
- Inserir uma análise de fluidodinâmica no leite vibrado, para melhor entendimento do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 3A BUSINESS CONSULTING. **International Whey Market Overview**. ADPI/ABI Annual Conference Tage Affertsholt, 2009.
- ABIQ - Associação Brasileira das Indústrias de Queijo. **Homepage abiq**. Disponível em: <<http://www.abiq.com.br/default.asp>>. Acesso em: 09 de outubro de 2014.
- ABREU, L.R. **Tecnologia de leite e derivados**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1999. 215p.
- AFFERTSHOLT-ALLEN, T. Market developments and industry challenges for lactose and lactose derivatives. In: **Idf Symposium “Lactose and its Derivatives”**, Alisa Ltd. Stavropol, Russia. 2007.
- AGOSTINI-COSTA, T.S.; LIMA, A.; LIMA, M.V. Determinação de tanino em pedúnculo de caju: método da vanilina versus método do butanol ácido. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 763-765, 2003.
- ALICEWEB MDIC/SECEX - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. Secretaria de Comércio Exterior. **Sistema de análises das informações de comércio exterior**. Disponível em: <<http://www.aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 08 de maio 2013.
- ALLEN, T. **Particle Measurement**. 4 ed. London: Chapman and Hall, 1990. 806p.
- ALMEIDA, K.E.; BONASSI, I.A.; ROÇA, R.O. Características físicas e químicas de bebidas lácteas fermentadas e preparadas com soro de Queijo Minas Frescal. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 2, p. 187-192, 2001.
- ANONYMOUS. **Nestle’ Home Page**, retrieved 5 November, 2007, from www.nestle.com/AllAbout/AllAboutNestle.htm, 2007b.
- ANONYMOUS. **Sweetened Condensed Milk**, retrieved 5 November, 2007, from www.pechsiam.com/data%20sweetened%20condensed%20milk.htm, 2007a.
- ANTUNES, L.A.F.; GOMEZ, R.J.H.C. Soro: Perspectiva de uso industrial. In: **Apostila da Disciplina Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados**, Londrina: UEL, 1990. 54p.
- BERNAYS, E.A.; DRIVER, G.C.; BILGENER, M. Herbivores and plant tannins. **Adv. Ecol. Research**, v. 19, p. 263-302, 1989.

- BESSA, J.A.A. **Cristalização de ácido cítrico – Influência da agitação com paleta rotativa e com discos vibrados**. 2001. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.
- BHARGAVA, A.; JELEN, P. Lactose solubility and crystal growth as affected by mineral impurities. **Journal of Food Science**, v. 61, p. 180–184, 1996.
- BISCANS, B.; GUIRAUD, P.; LAGUÉRIE, C.; MASSARELLI, A.; MAZZAROTA, B. Abrasion and breakage phenomena in mechanically stirred crystallizers. **The Chemical Engineering Journal**, v. 63, n. 2, p. 85-91, 1996.
- BOURON, A.; BOURON, L.A. **Calcul Et Disposition des Appareils de Cristallisation**. Ed. Librairie Polytechnique Ch. Béranger, 1962. 463 p.
- BOUWMAN, A.M.; BOSMA, J.C.; VONK, P.; WESSELINGH, J.A.; FRIJLINK, H.W. Which shape factor(s) best describe granules. **Powder Technology**, v. 146, p. 66–72, 2004.
- BRITO, A. B. N. **Estudo da cristalização de lactose em diferentes solventes**. 2007. 132 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- BRONLUND, J.E.; PATERSON, A.H.J. Mathematical modelling of temperature induced moisture migration in bulk powders. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 9, p. 2330–2340, 2008.
- BURRINGTON, K.J. **Food applications for whey permeate**. Dairy Pipeline, v. 17, p.1–5, 2007.
- BUTLER, B. **Modelling Industrial Lactose Crystallisation**. 1998. PhD Thesis - University of Queensland, Brisbane, Australia, 1998.
- CAMARGO, D.S.; ALVES, G.; GARCIA, S. Bebida fermentada à base de soro de leite e isolado protéico de soja. **Semina**, v. 21, p. 45-51, 2000.
- CAMARGO, F. A. **Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli (3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, 2003.
- CARIC, M. Whey-Manufacturing Procedures. In: **Concentrated and Dried Dairy Products**. New York, New York: VCH Publishers, Inc. 1994. p. 155-162.
- CASTRO-SILVA, M.A.; RÖRIG, L.R.; LAMB, L.H.; HECK, C.A.; DECUSATI, O.G. Microrganismos associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante

- orgânico vegetal (tanato quaternário de amônio) – I. microrganismos filamentosos. **Revista Estudos de Biologia**, v. 26, n. 54, p. 21-27, 2004.
- CERBULIS, J.; FARRELL, H.M.JR. Composition of milks of dairy cattle. 1. Protein, lactose, and fat contents and distribution of protein fraction. **Journal of Dairy Science**, v. 58, p. 817-827, 1975.
- CHIAPPINI, C.C.J.; SANTOS, N.N. Determinação de alguns parâmetros físicos e químicos do soro de queijo. **Rev. Inst. Lat. Cândido Tostes**, v. 50, p. 249-252, 1995.
- CLAL. **Home Page CLAL**. Disponível em <<http://www.clal.it/>>. Acesso em: 5 de abril de 2014.
- CLAL. **HomePage CLAL**. Disponível em <http://www.clal.it/en/index.php?section=lattosio_stock>. Acesso em: 5 de outubro de 2013.
- CONDACK, J. **Ultrafiltração do soro de queijo: parâmetros operacionais e utilização do concentrado protéico na fabricação de requeijão cremoso**. 1993. Tese de mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1993.
- COSME, F.; RICARDO-DA-SILVA, J.M.; LAUREANO, O. Tannin profiles of Vitis vinifera L.c. red grapes growing in Lisbon and from their monovarietal wines. **Food Chemistry**, v. 112, p. 197-204, 2009.
- COTON, S.G. Whey resources and utilization. **Journal of the Society of Dairy Technology**, v. 38, p. 97-100, 1985.
- DE WIT, J.N. **Lecturer's handbook on whey and whey products**. 1 ed. Brussels, Belgium: European Whey Products Association, 2001. 89 p.
- DFEPHARMA. **Homepage DFEPHARMA**. Disponível em: <www.dfepharm.com/en/excipients/lactose/sieved.aspx>. Acesso em: 7 de dezembro de 2013.
- DRAPIER-BECHE, N.; FANNI, J.; PARMENTIER, M.; VILASI, M. Evaluation of Lactose Crystalline Forms by Nondestructive Analysis. **Journal of Dairy Science**, v. 80, p. 457-463, 1997.
- DRAPIER-BECHE, N.; FANNI, J.; PARMENTIER, M. Physical and chemical properties of molecular compounds of lactose. **Journal of Dairy Science**, v. 82, p. 2558–2563, 1999.
- DUARTE, M.; MÍDIO, A.F. Soro lácteo: características nutricionais e riscos na sua utilização. **Higiene Alimentar**, v. 11, p. 23-26, 1997.
- EARLY, R. Milk Concentrates and Milk Powders. In: **The Technology of Dairy Products**. London, England: Blackie Academic & Professional, 1998. p 289-290.

- FEDYUSHKIN, A.; BOURAGO, N.; POLEZHAEV, V.; ZHARIKOV, E. The influence of vibration on hydrodynamics and heat-mass transfer during crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. 1557–1563, 2005.
- FERREIRA, C.L.L.F. Relevância da utilização de soro e leiteiro na indústria de laticínios. **Industria de Laticínios**, n. 11, p. 39-40, 1997.
- FONSECA, L.M. **Fractionation of whey proteins by complex formation and membrane filtration**. 1999. 250 f. Tese (Doutorado) - University of Wisconsin, Madison, 1999.
- GANZLE, M.G.; HAASE, G.; JELEN, P. Lactose: crystallization, hydrolysis and value-added derivatives. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 685-694, 2008.
- GARNIER, S.; PETIT, S.; COQUEREL, G. Dehydration mechanism and crystallisation behavior of lactose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 68, p. 489-502, 2002.
- GARSIDE, J.; SHAH, M.B. Crystallization kinetics from MSMPR crystallizers. **Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.19, p. 509–514, 1980.
- GERNIGON, G.; PIOT, M.; BEAUCHER, E.; JEANTET, R.; SCHUCK, P. Physicochemical characterization of mozzarella cheese wheys and stretchwaters in comparison with several other sweet wheys. **Journal of Dairy Science**, v. 92, p. 5371-5377, 2009.
- GIROTO, J.M.; PAWLOWSKY, U. Soro de leite: custos de equipamentos para seu processamento. **Revista do Instituto de Laticínios “Cândido Tostes”**, v. 57, n. 327, p. 117-121, 2002.
- GONÇALVES, F.G.; LELIS, R.C.C.; OLIVEIRA, J.T.S. Influência da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **Revista Árvore**, v. 32, n. 4, p. 715-722, 2008.
- HAASE, G.; NICKERSON, T. A. Kinetic reactions of α - and β -lactose. I. Mutarotation. **Journal of Dairy Science**, 49, 127–132, 1966a.
- HAASE, G.; NICKERSON, T.A. Kinetic reactions of α and β lactose: II. Crystallization. **Journal of Dairy Science**, v. 49, p. 757–761, 1966b.
- HARBONE, J.B.; PALO, R.T.; ROBBINS, C.T. **Plant defenses against mammalian herbivore**. Boca Raton, Florida: C.R.C. Press LLC, 1991. 192 p.
- HARTEL, R.W., SHASTRY, A.V. Sugar crystallization in food products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 30, p. 49–112, 1991.
- HASLAM, E. **Plant polyphenols**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 230 p.

- HEREDIA, J.B.; MARTIN, J.S. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1215-1218, 2009.
- HERRINGTON, B.L. Some physico-chemical properties of lactose: I. The spontaneous crystallization of supersaturated solutions of lactose. **Journal of Dairy Science**, v. 17, p. 501-518, 1934.
- HILL, A.R.; IRVINE, D.M.; BULLOCK, D.H. Precipitation and Recovery of Whey Proteins: A Review. **Canadian Institute of Food Science Technology Journal**, v. 15, p. 155-160, n.3, 1982.
- HODGES, G.E.; LOWE, E.K.; PATERSON, A.H.J. A mathematics model for lactose dissolution. **The Chemical Engineering Journal**, v. 53, p. B25-B33, 1993.
- HOLSINGER, V. H. Applications of lactosemodified milk and whey. **Food Technology**, v. 32, n. 35, 1978.
- HOLSINGER, V.H. Lactose. In: WONG N.P.; JENNESS R.; KEENEY M.; MARTH E. H. (Eds.) **Fundamentals of dairy chemistry**. 3 ed. New York, NY, USA: Van Nostrand Reinhold Co, 1988. p. 279–342.
- HUDSON, C.S. Further studies on the forms of milk sugar. **Journal of the American Chemical Society**, v. 30, p. 1767–1783, 1908.
- HUNZIKER, O.F.; NISSEN, B.H. Lactose solubility and lactose crystal formation: I. Lactose solubility. **Journal of Dairy Science**, v. 9, p. 517-537, 1926.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Sistema de recuperação de informações – SIDRA**. Homepage IBGE, 2010. Disponível em: <www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 1 agosto de 2010.
- IEA – Instituto de Economia Agrícola. **Aspectos das Importações de Soro de Leite no Brasil**, 2013. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=12703>>. Acesso em: 26 maio 2014.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
- JACOBI, A. Milk-sugar in infant feeding. **Transactions of American Pediatric Society**, v. 13, p. 150-160, 1901.

- JAYAPRAKASHA, H.M.; RATEL, R.S.; RENNER, E. Optimization of Precrystallization Process for Nonhygroscopic Whey Powder by Using Reverse Osmosis Concentrate. **Japanese Journal of Dairy and Food Science**, v. 44, n. 3, p. A-113-A121, 1995.
- JELLEN, P.; COULTER, S.T. Effects of supersaturation and temperature on growth of lactose crystals. **Journal of Food Science**, v. 38, n. 7, p. 1182-1185, 1973.
- JONES, A.G. **Crystallization process systems**. 1 ed. Oxford: Butterworth- Heinemann, 2002. 341p.
- KAUTER, M.D. **The Effects of Impurities on Lactose Crystallisation**. 2003. PhD Thesis - University of Queensland, Brisbane, Austrália, 2003.
- KELLAM, S. **The Manufacture of Lactose**, retrieved 26 October, 2007, from [www.nzic.org.nz/ ChemProcesses/dairy/3F.pdf](http://www.nzic.org.nz/ChemProcesses/dairy/3F.pdf), 2007.
- KENDREW, J.C.; MOELWYN-HUGHES, E.A. The kinetics of mutarotation of alpha lactose monohydrate. **Proceedings of the Royal Society of London**, Series A, v. 176, p. 352-367, 1940.
- KENNEDY, J.P. Utilization of whey. **Culture Dairy Products Journal**, v. 20, n. 1, p. 13-15, 1985.
- KLUG, D.L. In: MYERSON, A.S. (Ed.) **Handbook of Industrial Crystallization**, New York: Butterworths, 1993. 304 p.
- KRETCHMER, N. Memorial lecture: lactose and α -lactase historical perspective. **Gastroenterology**, v. 61, p. 805-813, 1971.
- LIFRAN, E.V.; VU, T.T.L.; DURHAM, R.J.; HOURIGAN, J.A.; SLEIGH, R.W. Crystallisation kinetics of lactose in the presence of lactose phosphate. **Powder Technology**, v. 179, p. 43-54, 2007.
- LIMA, R.J.; MORENO, A.J.D.; CASTRO, S.F.L.; GONÇALVES, J.R.S.; OLIVEIRA, A.B.; SASAKI, J.M.; FREIRE, P.T.C. Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L. **Quimica Nova**, v. 29, n. 3, p. 507-509, 2006.
- LU, M.; CHU, S. C.; YAN, L.; CHEN, C. Effect of tannase treatment on protein-tannin aggregation and sensory attributes of green tea infusion. **Food Science Technology International**, v. 42, p. 338-342, 2008.
- LUCIANO, G.; MONAHAN, F.J.; VASTA, V.; BIONDI, L.; LANZA, M.; PRIOLO, A. Dietary tannins improve lamb meat colour stability. **Meat Science**, v. 81, p. 120-125, 2009.
- MACHADO, R.M.G.; FREIRE, V.H.; SILVA, P.C. Alternativas tecnológicas para o controle ambiental em pequenas e médias indústrias de laticínios. In: CONGRESSO

- INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000. **Anais...** Porto Alegre, 2000.
- MALAGONI, R.A. **Cristalização de ácido cítrico em leito vibrado**. 2010. 297 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa Pós-Graduação em Engenharia Química, Uberlândia, 2010.
- MARKANDE, A.; NEZZAL, A.; FITZPATRICK, J.; REDL, A. Influence of impurities on the crystallization of dextrose monohydrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 353 p. 145–151, 2012.
- MARTINEZ, F.L. **Taninos Vegetais e suas aplicações**. Universidade de Havana, Cuba, 1996.
- MARTINEZ, F. **Resinas de taninos vegetais para a Remoção de metais**. Universidade de Havana, Cuba, 1997.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operation of chemical engineering**. 7 ed. New York: McGraw- Hill, 2005. 1140 p.
- MCLEOD, J. **Nucleation and Growth of α -Lactose Monohydrate**. 2007. PhD Thesis - Massey University, Palmerston North, New Zealand, 2007.
- MCLOUGHLIN, C.M.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Physical and dielectric properties of pharmaceutical powders. **Powder Technology**, v. 134, p. 40-51, 2003.
- MCSWEENEY, P.L.H.; FOX, P.F. **Advanced Dairy Chemistry Volume 3: Lactose, Water, Salts and Minor Constituents**. New York: Springer Science Business Media, 2009. 778 p.
- MEGGLE. **Homepage MEGGLE**. Disponível em: <<http://www.meggle-pharma.com/en/lactose/3-granulac-200.html>>. Acesso em: 10 de abril de 2014.
- MERSMANN, A. (Ed.). **Crystallization Technology Handbook**. New York: Marcel Dekker, 1995. 691 p.
- METTLER TOLEDO. **Homepage Mettler Toledo**. Disponível em: <<http://br.mt.com/br/pt/home.html>>. Acesso em: 15 de junho de 2014.
- MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.
- MIMOUNI, A.; SCHUCK, P.; BOUHALLAB S. Isothermal batch crystallization of alpha-lactose: A kinetic model combining mutarotation, nucleation and growth steps. **International Dairy Journal**, v.19, p. 129–136, 2009.
- MIZUBUTI, I.Y. Cheese whey: composition, processing and utilization in feeding. **Semina: Ciências Agrárias**, v.15, n.1, p. 80-94, 1994.

- MODLER, H.; LEFKOVITCH, L.P. Influence of pH, Casein, and Whey Protein Denaturation on the Composition, Crystal Size, and Yield of Lactose from Condensed Whey. **Journal of Dairy Science**, v. 69, p. 684-697, 1986.
- MONTEIRO, M.J.; ALBUQUERQUE, U.P.; ARAÚJO, E.L.; AMORIM, E.L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.
- MONTES, E.J.M. **Influência das variáveis de processo na cristalização de lactose**. 2004. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.
- MONTGOMERY, D.C.; CALADO, V. **Planejamento de Experimentos Usando o Statística**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- MORAIS, A.S. Finzer, J.R.D. Crystallization of citric acid: operational optimization. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 4, p. 313-321, 2008.
- MOYERS JR.; C.G.; ROUSSEAU, R.W. Crystallization operation. In: ROUSSEAU, R. W. **Handbook of Separation Process Technology**. Atlanta: John Wiley and Sons, 1987. p. 578-643.
- MULLER, L.L. Studies on the continuous crystallization of lactose. **New Zealand Journal of Dairy Science Technology**, v.14, p.119, 1979.
- MULLIN, J.W. Crystallization and precipitation. In: CHADWICK, S.S. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. v. B-2, Weinheim: W. Gerhartz, cap. 3, 1988. p.1-46.
- MULLIN, J.W. **The measurement of supersaturation**. The Chemical Engineer, n. 261. p. 186-193, 1972.
- MULLIN, J.W. **Crystallization**. 3 ed. London: Butterworth-Heinemann, 1993.
- MULLIN, J.W. **Crystallization**. 4 ed. London: Butterworth-Heinemann, 2001. 594 p.
- MYERSON, A.S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2 ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002. 313p.
- NAKAMURA, Y.; TSUJI, S.; TONOGAI, Y. Method for analysis of tannic acid and its metabolites in biological samples: Application to tannic acid metabolism in the rat. **J. Agriculture Food Chemistry**, v. 51, p. 331-339, 2003.
- NICKERSON, T.A. Lactose chemistry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 27, p. 672-677, 1979.
- NICKERSON, T.A. Lactose crystallization in ice cream. IV. Factors responsible for reduced incidence of sandiness. **Journal of Dairy Science**, v. 45, p. 354-359, 1962.

- NICKERSON, T.A. Lactose. In: WEBB, B.H.; JOHNSON, A.H.; ALFORD, J.A. (Eds.) **Fundamentals of dairy chemistry**. 2 ed. Westport, Connecticut, USA: AVI Publishing Co, Inc., 1974. p. 273-324.
- NONNEMACHER, M.L. **Effect of whey concentrate crystallization parameters on lactose crystal forms**. Dissertação (mestrado). 2004. 152 f. Master Degree in Science in Food Science and Technology - Oregon State University, 2004.
- NÝVLT, J. **Industrial crystallization from solutions**. 1 ed. London: Butterworths; Co (Publishers) Ltd, 1971. 189 p.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. Brasil: EdUFSCar/IPT, 2001.160 p.
- NÝVLT, J.; SOHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. **The Kinetics of Industrial Crystallization**. 1 ed. New York: Elsevier Science Publishers, 1985. 350p.
- ORDÓÑEZ, J.A. **Tecnologia de Alimentos**. v. 2. Artmed, 2005. 279p.
- PAKOWSKI, Z.; MUJUMDAR, A.S.; STRUMILLO, C. Theory and applications of vibrated beds and vibrated fluid beds for drying processes. In: MUJUMDAR, A.S. **Advances in Drying**. Washington:Ed. Hemisphere Publishing Co., 1984.
- PARIMALADEVI, P.; SRINIVASAN, K. Studies on the effect of different operational parameters on the crystallization kinetics of α -lactose monohydrate single crystals in aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 401, p. 252–259, 2014.
- PATEL, K.N.; NICKERSON, T.A. Influence of sucrose on the mutarotation velocity of lactose. **Journal of Dairy Science**, v. 53, p. 1654–1958, 1970.
- PELLINI G. **Separação Via Cromatografia líquida de alta performance (HPLC) dos compostos fenólicos do tanino**. Porto Alegre: Universidade do Rio Grande de Sul, 1995.
- PEREIRA, A.G. **Cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado**. 1997. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 1997.
- QUINTINO, D.B. **Otimização operacional do processo de cristalização da sacarose em leite vibrado**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- RICHTER, C.A.; AZEVEDO, J.H. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgar Blücher, 1995. 332 p.
- ROBINSON, R.K. **Modern dairy technology**. v. 1. London, 1986. 438 p.

- SANZ, L.M.; CASTRO, I.M.; ARRIBAS, V.M. Identifications of the origin of commercial enological tannins by the analysis of monosaccharides and polyalcohols. **Food Chemistry**, v. 111, p. 778-783, 2008.
- SFREDO, M.A. **Estudo da dispersão na secagem de frutos de café em secador de bandejas vibradas**. 2006. 319 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- SHA, Z.; PALOSAARI, S. Mixing and crystallization in suspensions. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 1797-1806, 2000.
- SHAFFER, K.; PATERSON, A.H.J.; DAVIES, C.E.; HEBBINK, G. Stokes shape factor for lactose crystals. **Advanced Powder Technology**, v. 22, p. 454–457, 2011.
- SHI, Y.; HARTEL, R.W.; LIANG, B. Formation and growth phenomena of lactose nuclei under contact nucleation conditions. **Journal of Dairy Science**, v. 72, p. 2906-2915, 1989.
- SHI, Y.; LIANG, B.; HARTEL, R.W. **Crystal refining technologies by controlled crystallization**. United States patent US 2006/0128953 A1, 2006.
- SHORT, J.L. Hydrolysed lactose. **Proceedings of the Nutrition Society of New Zealand**, v. 3, n. 63, 1978.
- SILVA, S.S.T. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz , São Paulo, 1999.
- SMITH, L.L. Overtraining, excessive exercise and altered immunity: Is This a T Helper-1 Versus T Helper-2 Lymphocyte Response? **Sports Medicine**, v. 33, n. 5, p. 347-364, 2003.
- TANAC. **Tratamento de águas**. Disponível em: <<http://www.tanac.com.br/pt-br/produtos/aguas>>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2014.
- TEIXEIRA, G.A.; WILLIAM, F.V.; FINZER, J.R.D.; MALAGONI, R.A. Citric acid crystallization process in dense phase using vibrated bed. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 458–465, 2012b.
- TEIXEIRA, G.A.; WILLIAM, F.V.; FINZER, J.R.D.; MALAGONI, R.A. Operational optimization of anhydrous citric acid crystallization using large number of seed crystals. **Powder Technology**, v. 217, p. 634–640, 2012a.

- TEIXEIRA, L.V.; FONSECA, L.M. Perfil físico-químico do soro de queijos mozzarella e minas-padrão produzidos em várias regiões do estado de Minas Gerais. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 60, n. 1, p. 243-250, 2008.
- THURLBY, J.A. Crystallization kinetics of alpha-lactose. **Journal of Food Science**, v. 41, n.1, p. 38-42, 1976.
- TIEMANN, T.T.; AVILA, P.; RAMIREZ, G.; LASCANO, C.E.; KREUZER, M.; HESS, H.D. In vitro ruminal fermentation of tanniniferous tropical plants: Plant-specific tannin effects and counteracting efficiency of PEG. **Animal Feed Science Technology**, v. 146, p. 222-241, 2008.
- TUNG, H.; PAUL, E.L.; MIDLER, M.; MCCAULEY, J.A. **Crystallization of organic compounds: an industrial perspective**. Hoboken, NJ :Wiley InterScience, 2009. 289 p.
- TWIEG, W.C.; NICKERSON, T.A. Kinetics of lactose crystallization. **Journal of Dairy Science**, v. 51, p. 1720–1724, 1968.
- USP-25. **The United States Pharmacopeia**, 25th ed., The United States Pharmacopeia Convention Inc., Rockville, 2001.
- VAN KREVELD, A. Growth rates of lactose crystals in solutions of stable anhydrous lactose. **Netherlands Milk and Dairy Journal**, v. 23, p. 258–274, 1969.
- VISSER, R.A. Supersaturation of alpha-lactose in aqueous-solutions in mutarotation equilibrium. **Netherlands Milk and Dairy Journal**, v. 36, n. 2, p. 89–101, 1982.
- VU, T.T.L.; HOURIGAN, J.A.; SLEIGH, R.W.; ANG, M.H.; TADE, M.O. Metastable control of cooling crystallisation. **European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, v. 13, p. 527-532, 2003.
- WALSTRA, P. Nucleation. In: **Physical Chemistry of Foods**. New York, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. p 548-582.
- WALSTRA, P.; GEURTS, T.; NOOMEN, A.; JELLEMA, A.; VAN BOEKEL, M. **Dairy Technology: Principles of Milk Properties and Processes**. New York, New York: Marcel Dekker, Inc. 1999. 794 p.
- WEISBERG, S.M. Recent progress in the manufacture and use of lactose: A review. **Journal of Dairy Science**, v. 37, p. 1106–1115, 1954.
- WESTERGAARD, V. **Tecnología de La Leche en Polvo – Evaporación y Secado por Atomización**. Copenhagen: Niro A/S, 2001. 166 p.
- WHITTIER, E.O. Lactose and its utilization: A review. **Journal of Dairy Science**, v. 27, p. 505–537, 1944.

- WONG, S.Y.; BUND, R.K.; CONNELLY, R.K.; HARTEL, R.W. Designing a lactose crystallization process based on dynamic metastable limit. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 642–654, 2012.
- WONG, S.Y.; BUND, R.K.; CONNELLY, R.K.; HARTEL, R.W. Determination of the dynamic metastable limit for α -lactose monohydrate crystallization. **International Dairy Journal**, v. 21, p. 839–847, 2011.
- ZADOW, J.G. Lactose: Properties and Uses. **Journal of Dairy Science**, v. 67, n. 11, p. 2654–2679, 1984.
- ZENG, X.M.; MARTIN, G.P.; MARRIOTT, C.; PRITCHARD, J. The influence of crystallization conditions on the morphology of lactose intended for use as a carrier for dry powder aerosols. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 52, p. 633–652, 2000.

APÊNDICE A

DIMENSÕES DO CRISTALIZADOR

No Apêndice A estão dimensionados todos os equipamentos usados na cristalização de lactose em leito vibrado.

A Figura A.1 apresenta uma foto cotada da vista lateral superior do cristalizador troncocônico.

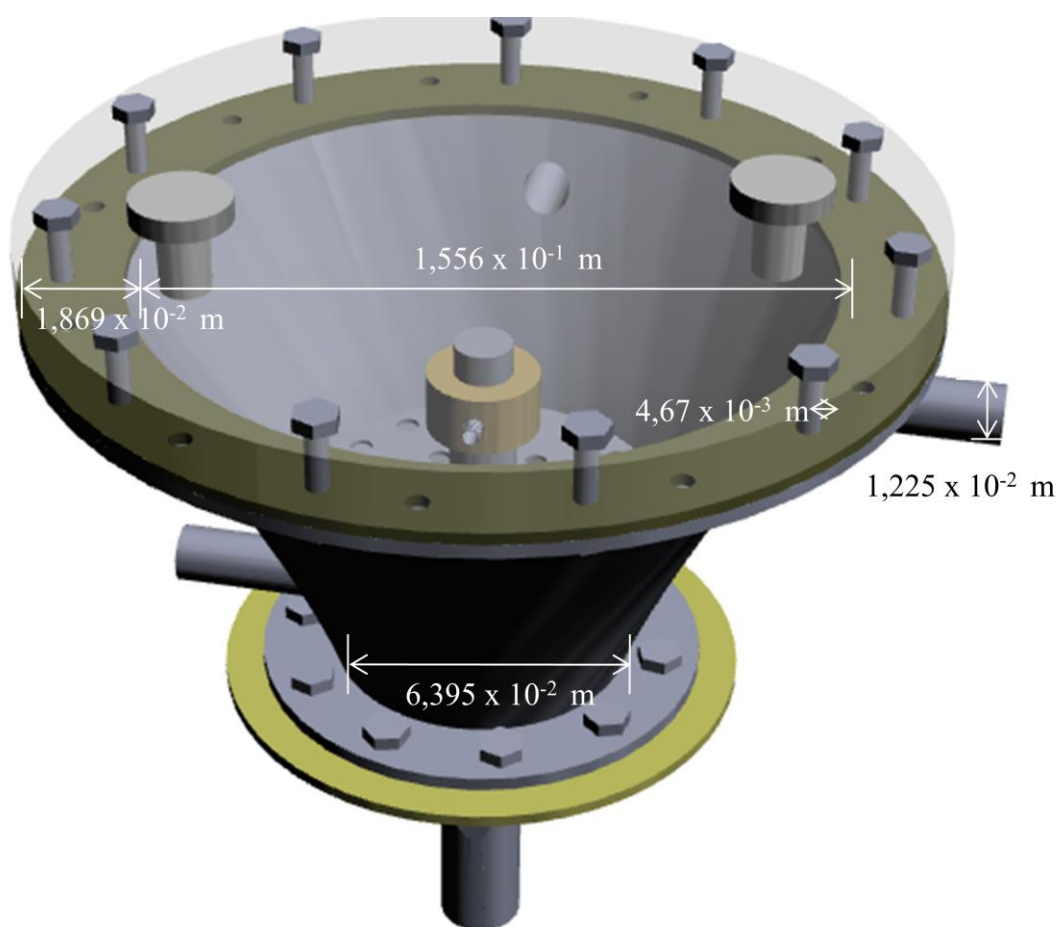


Figura A.1 – Vista lateral superior do cristalizador troncocônico.

A Figura A.2 apresenta uma vista lateral cotada do cristalizador troncocônico.

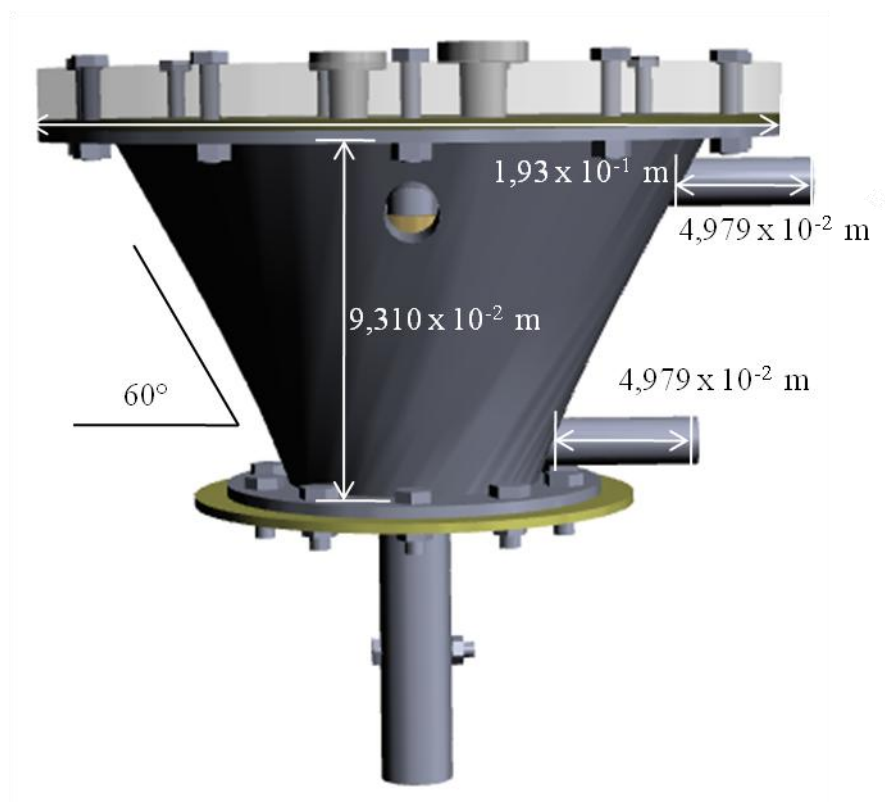


Figura A.2 – Vista lateral do cristalizador troncocônico.

A Figura A.3 apresenta a tampa de acrílico cotada usada para vedar superiormente o vaso de cristalização. Nesta tampa existem dois pontos de amostragens onde foram usadas rolhas que possuam anéis de vedação.

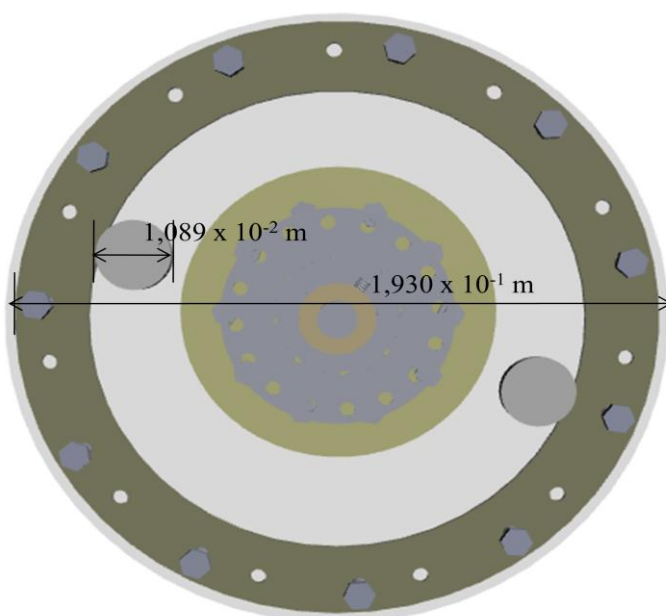


Figura A.3 – Tampa do cristalizador.

O eixo que proporcionava vibração ao sistema é apresentado na Figura A.4.

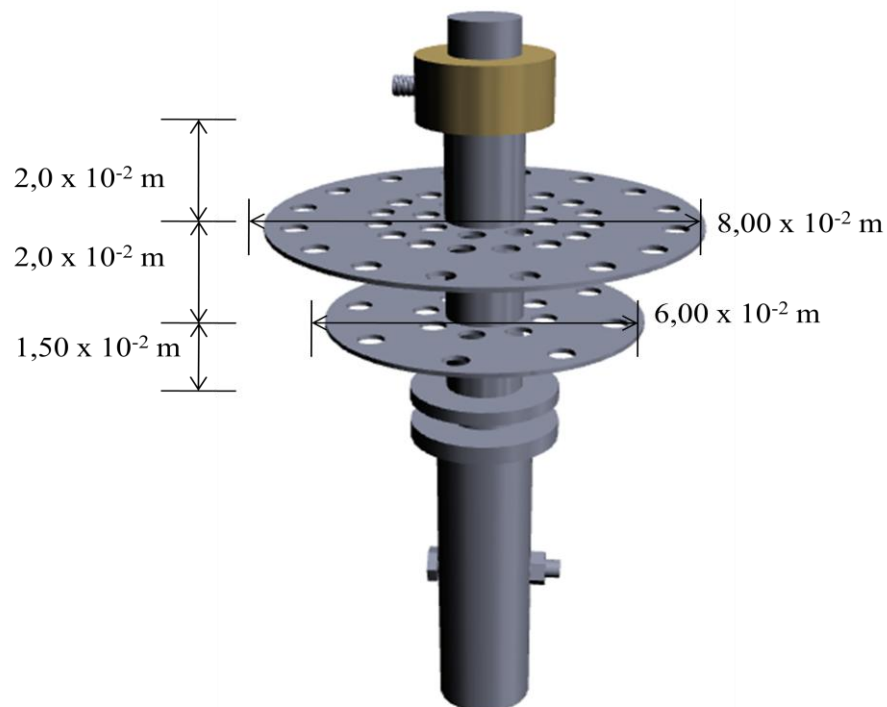


Figura A.4 – Eixo de vibração do cristalizador.

A Figura A.5 apresenta as dimensões do componente excêntrico, sob duas vistas.

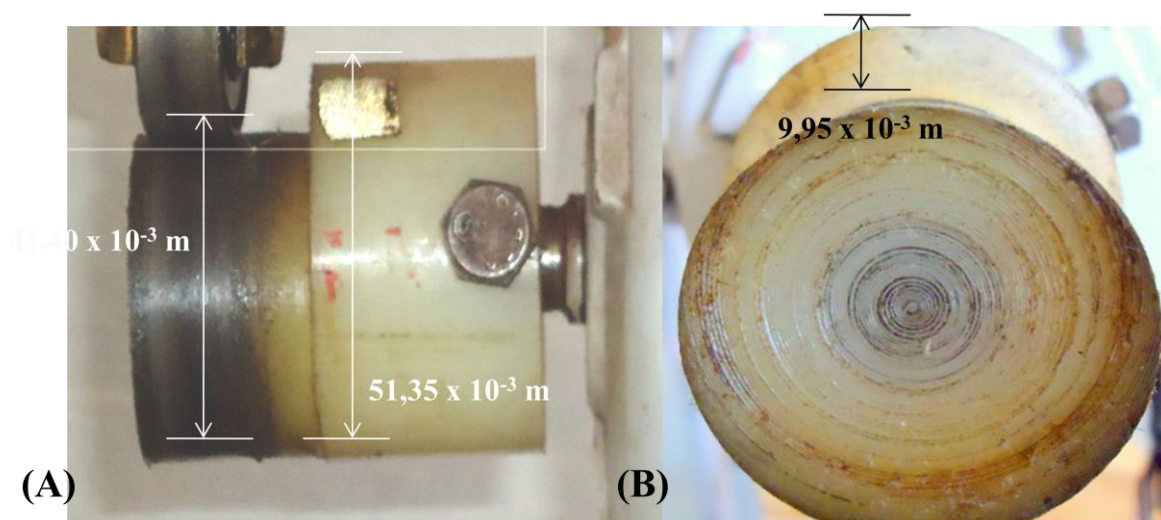


Figura A.5 – Cotas do componente excêntrico: (A) Vista lateral; (B) Vista frontal.

APÊNDICE B

RESULTADOS MASTERSIZER TESTES PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL SEMEADURA COMERCIAL

No Apêndice B foram listados os resultados de todas as análises realizadas no equipamento Malvern Mastersizer para os testes de cristalização de lactose do PCC com semente comercial, da semente utilizada nos experimentos e dos produtos dos testes da condição otimizada obtida através do planejamento.

A Figura B.1 a B.18 apresentam os resultados da análise granulométrica, obtidos em cada teste de cristalização do PCC.

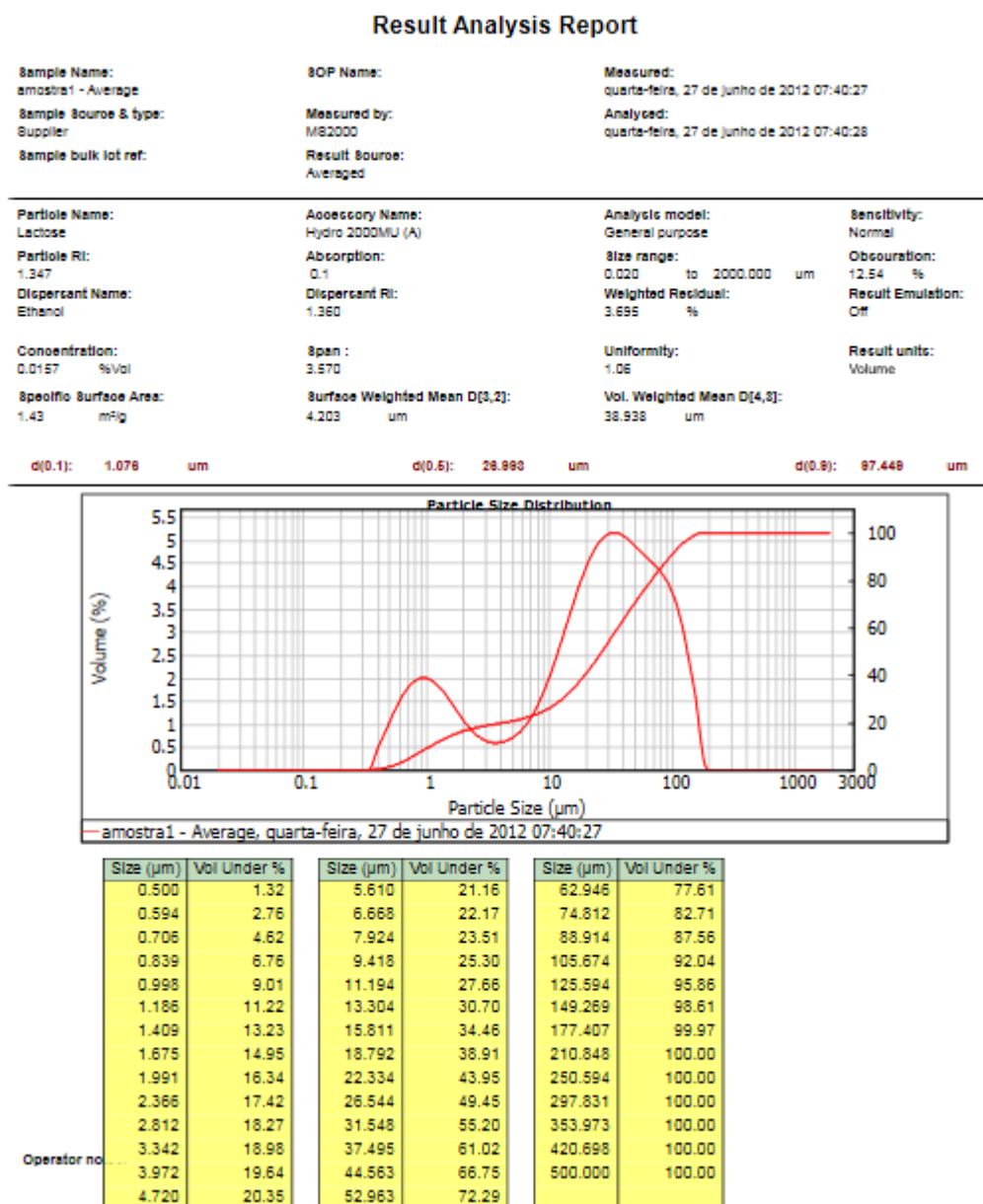


Figura B.1 – Análise dos cristais do experimento 1 do PCC com semeadura comercial.

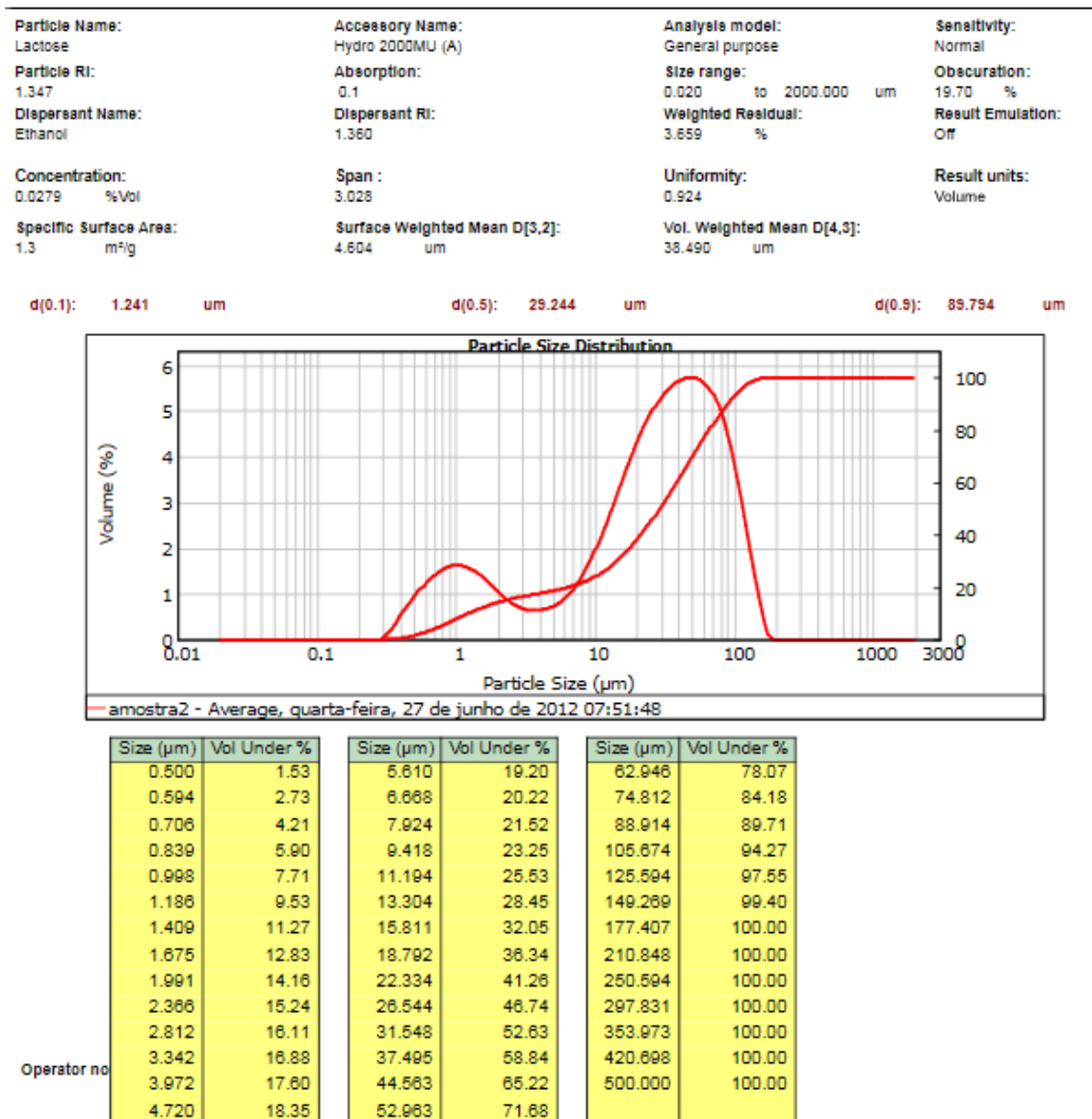


Figura B.2 – Análise dos cristais do experimento 2 do PCC com semeadura comercial.

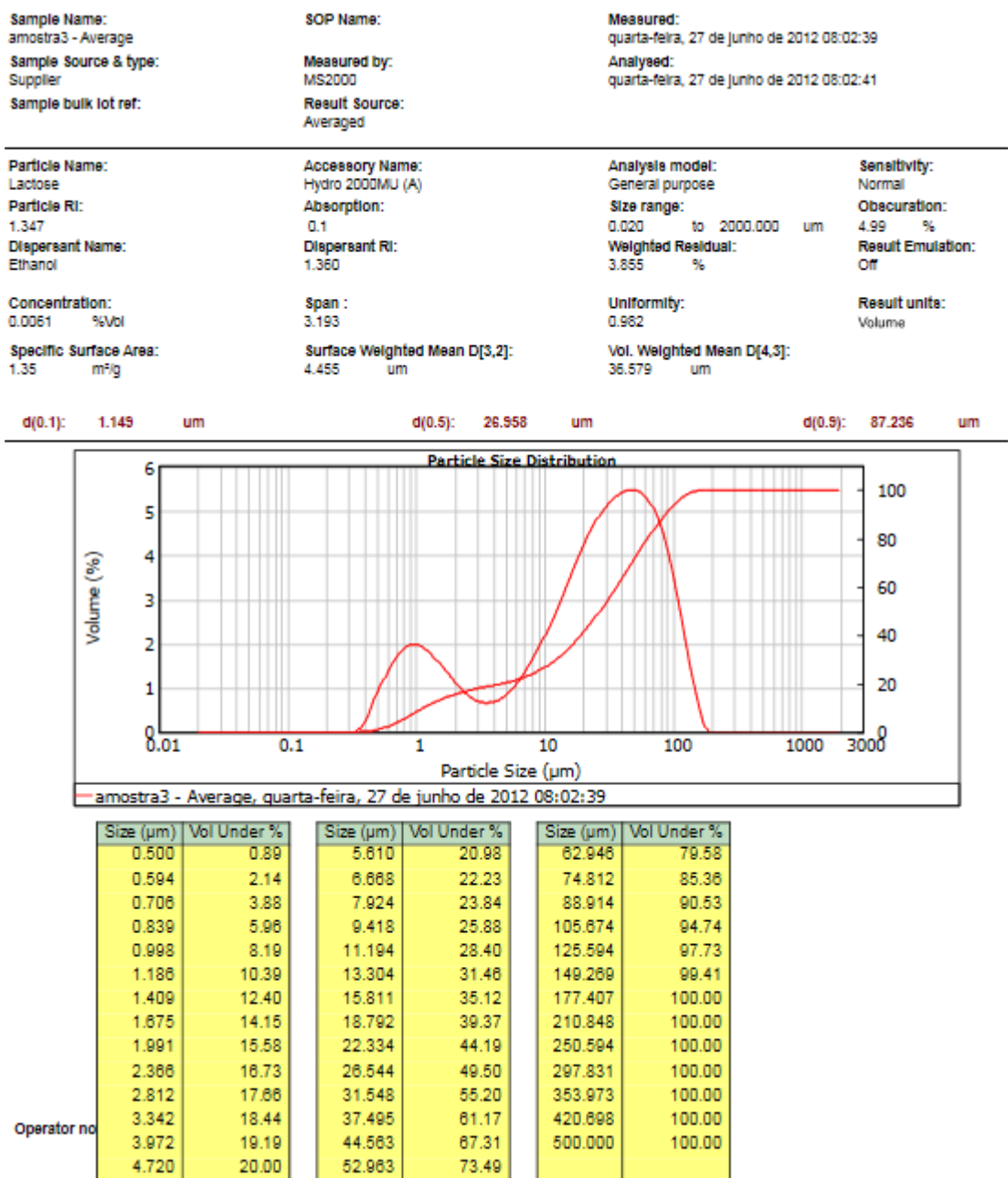


Figura B.3 – Análise dos cristais do experimento 3 do PCC com semeadura comercial.

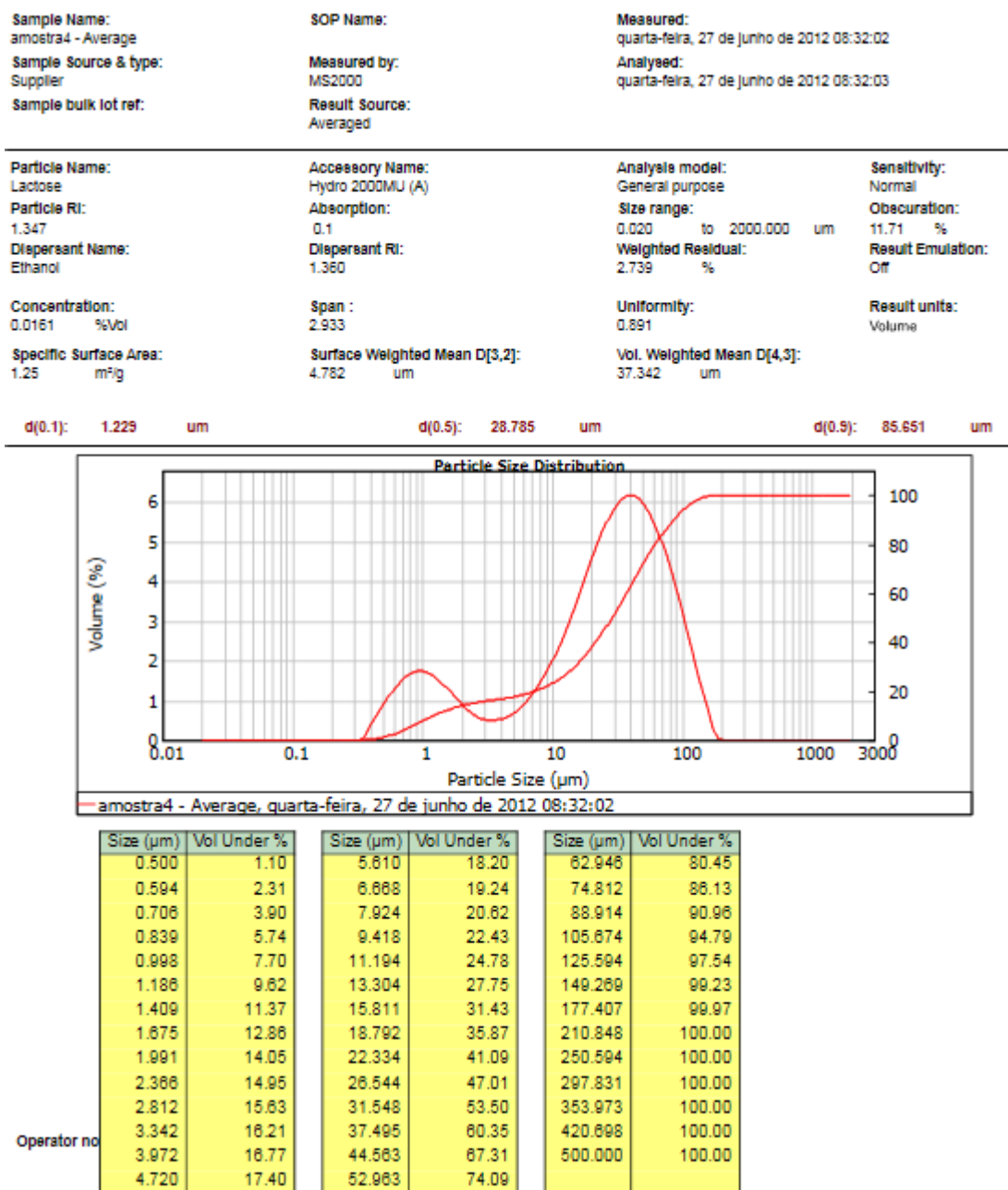


Figura B.4 – Análise dos cristais do experimento 4 do PCC com semeadura comercial.

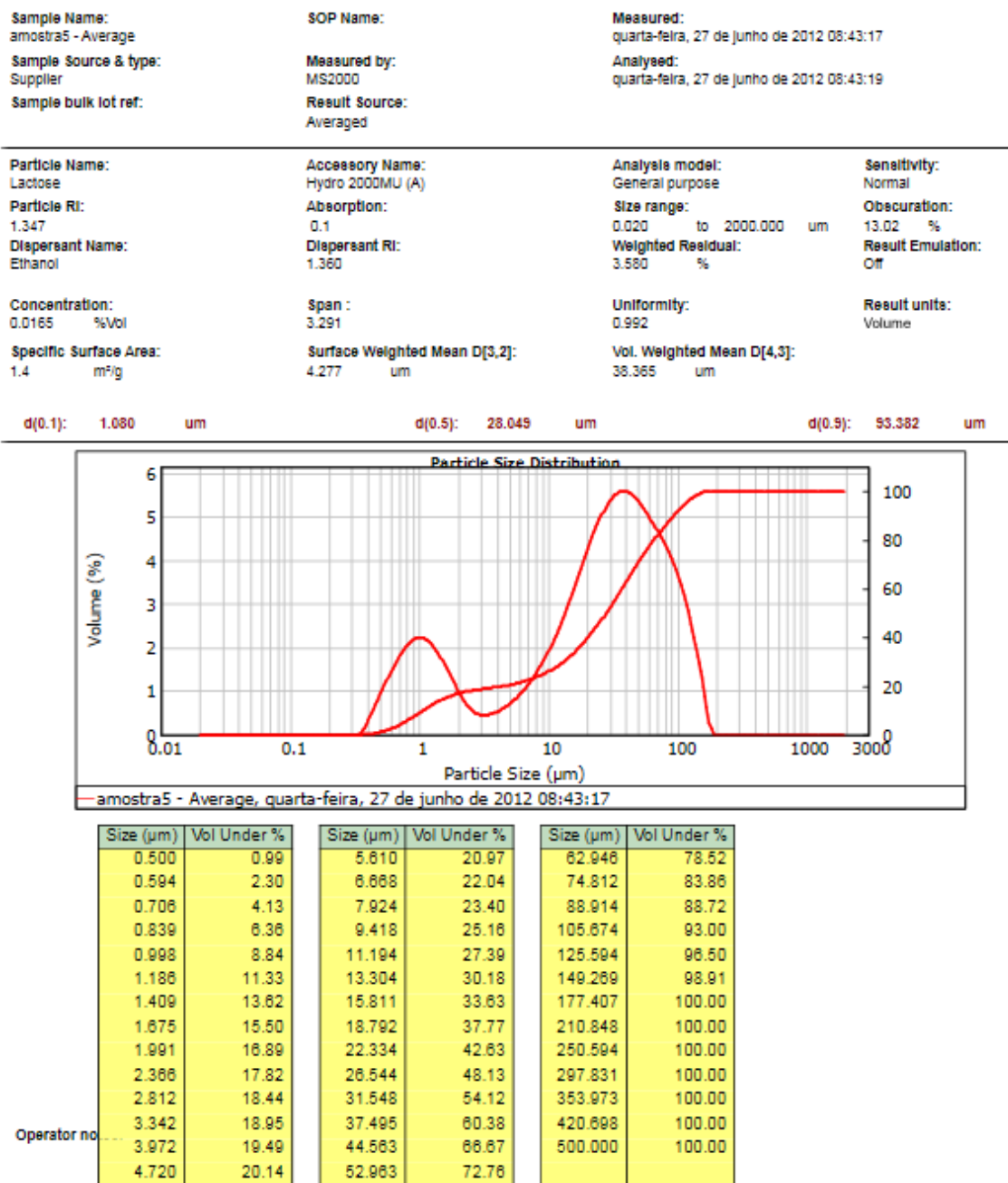


Figura B.5 – Análise dos cristais do experimento 5 do PCC com semeadura comercial.

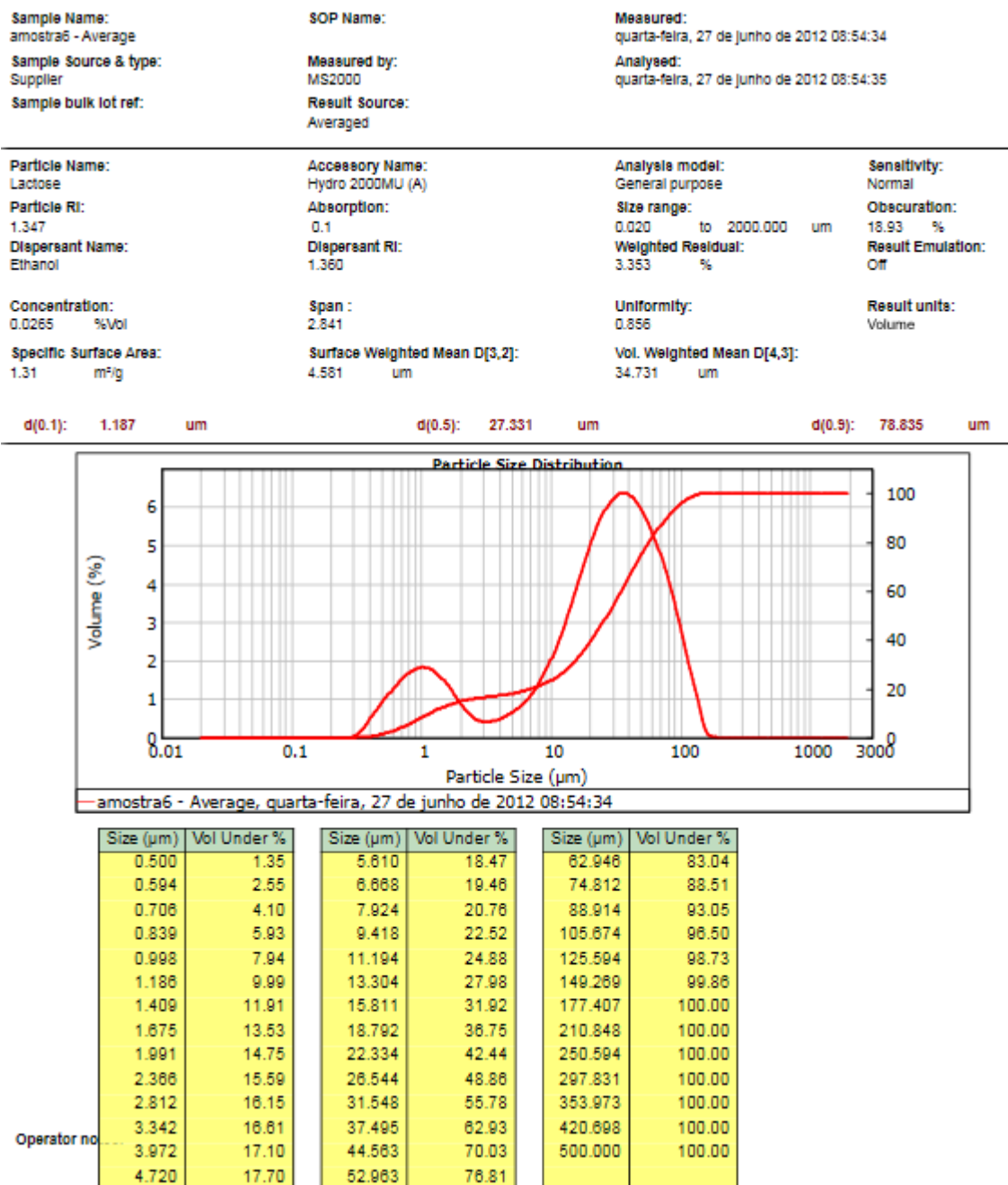


Figura B.6 – Análise dos cristais do experimento 6 do PCC com semeadura comercial.

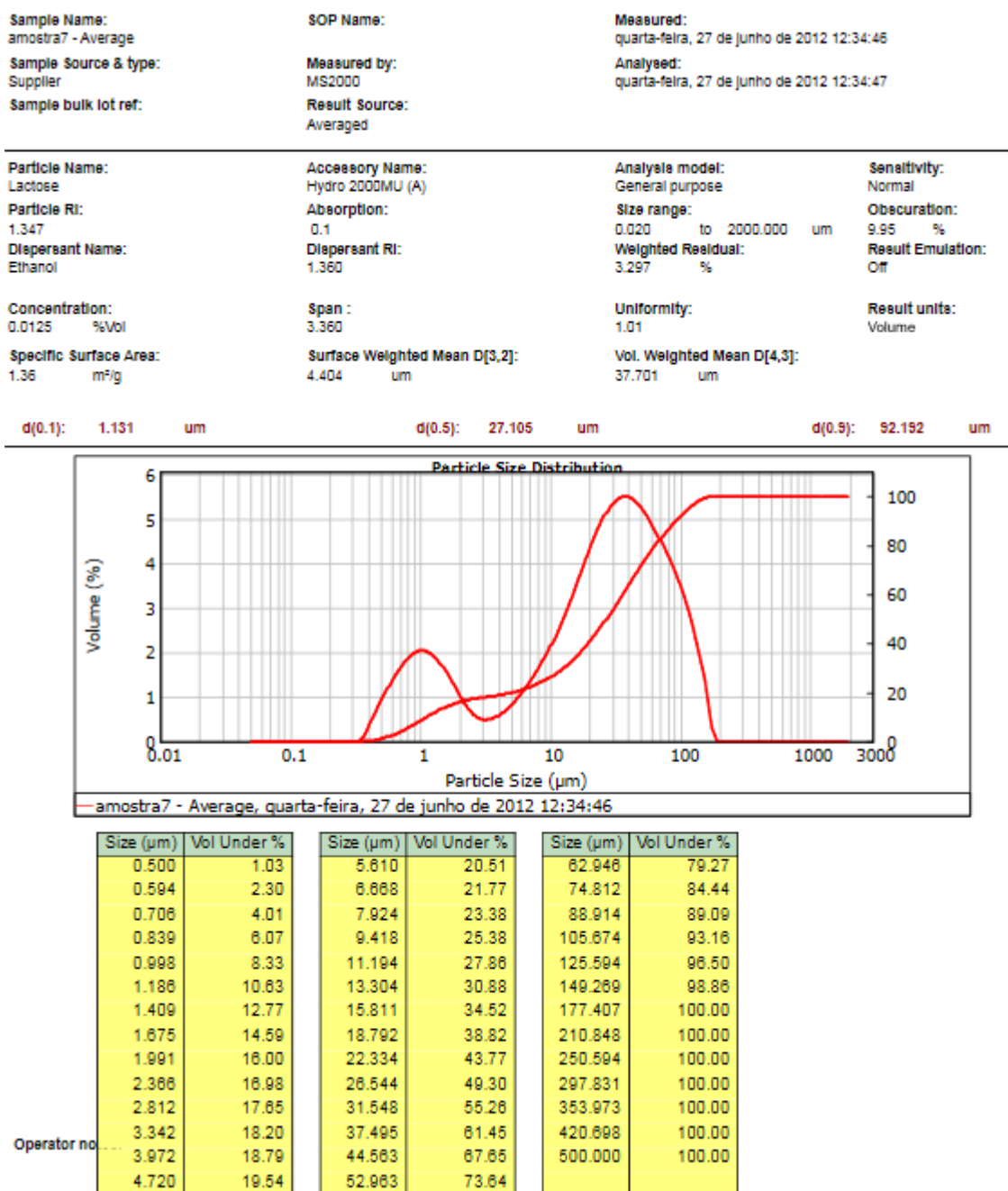


Figura B.7 – Análise dos cristais do experimento 7 do PCC com sementeira comercial.

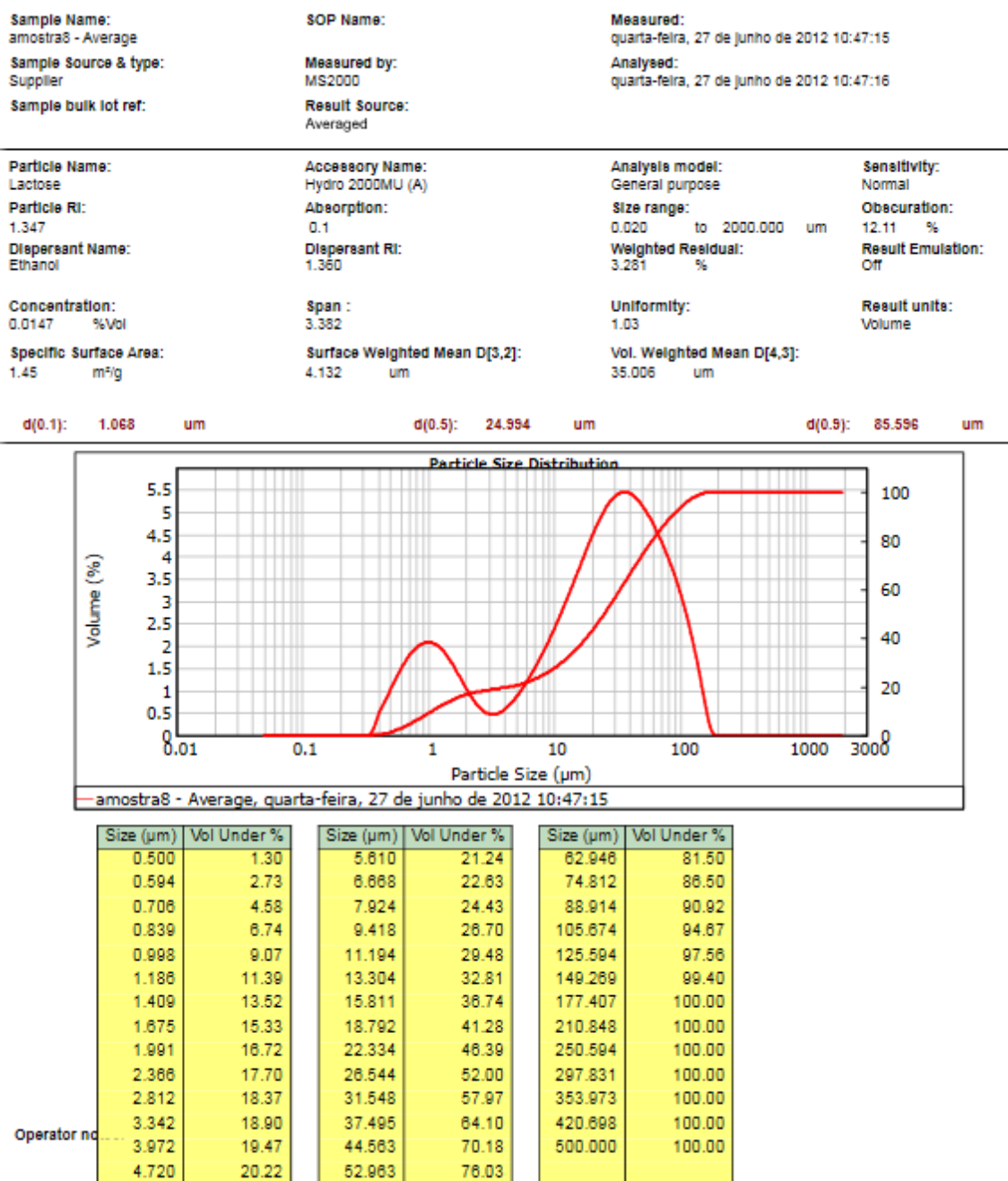


Figura B.8 – Análise dos cristais do experimento 8 do PCC com semeadura comercial.

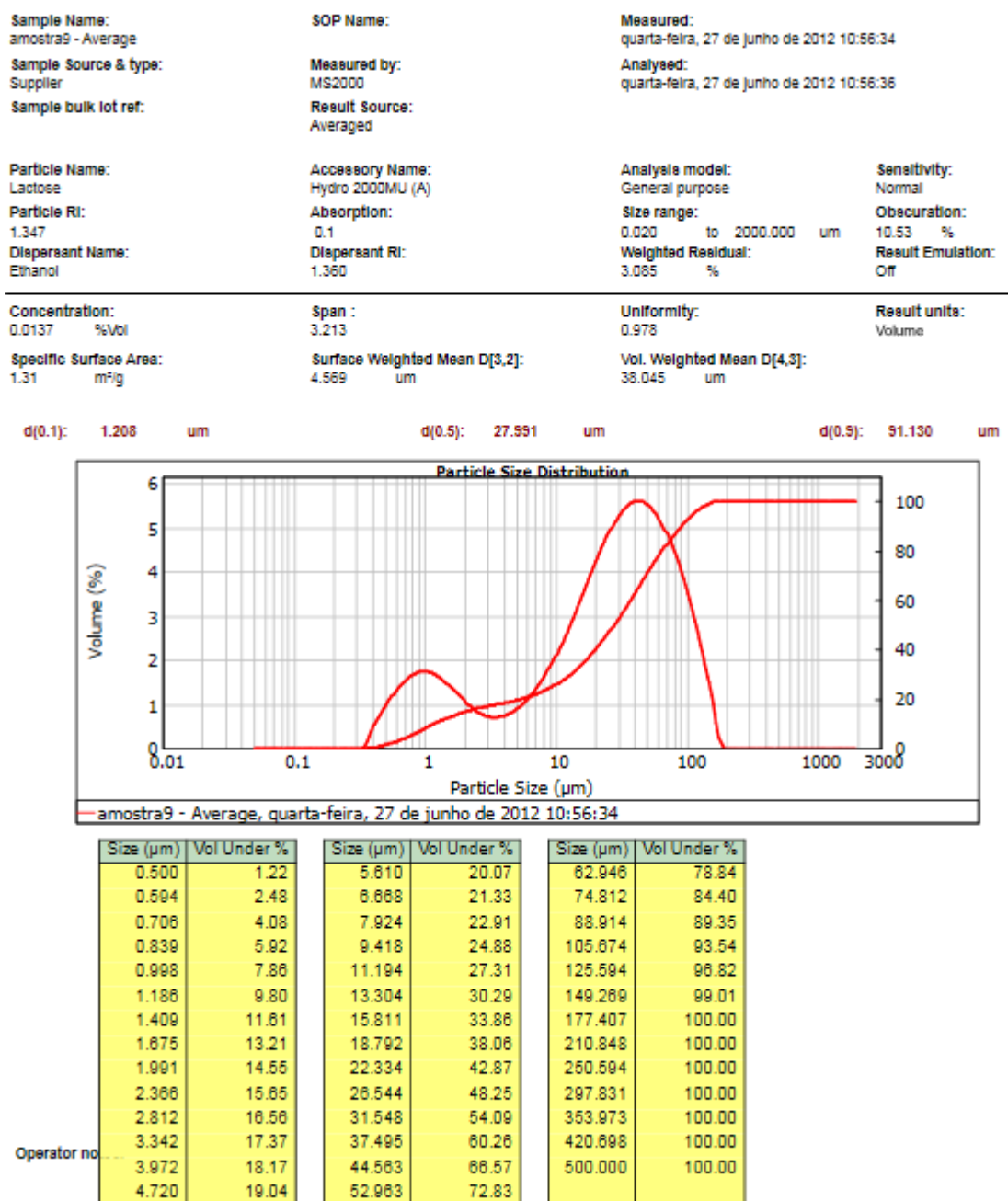


Figura B.9 – Análise dos cristais do experimento 9 do PCC com semeadura comercial.

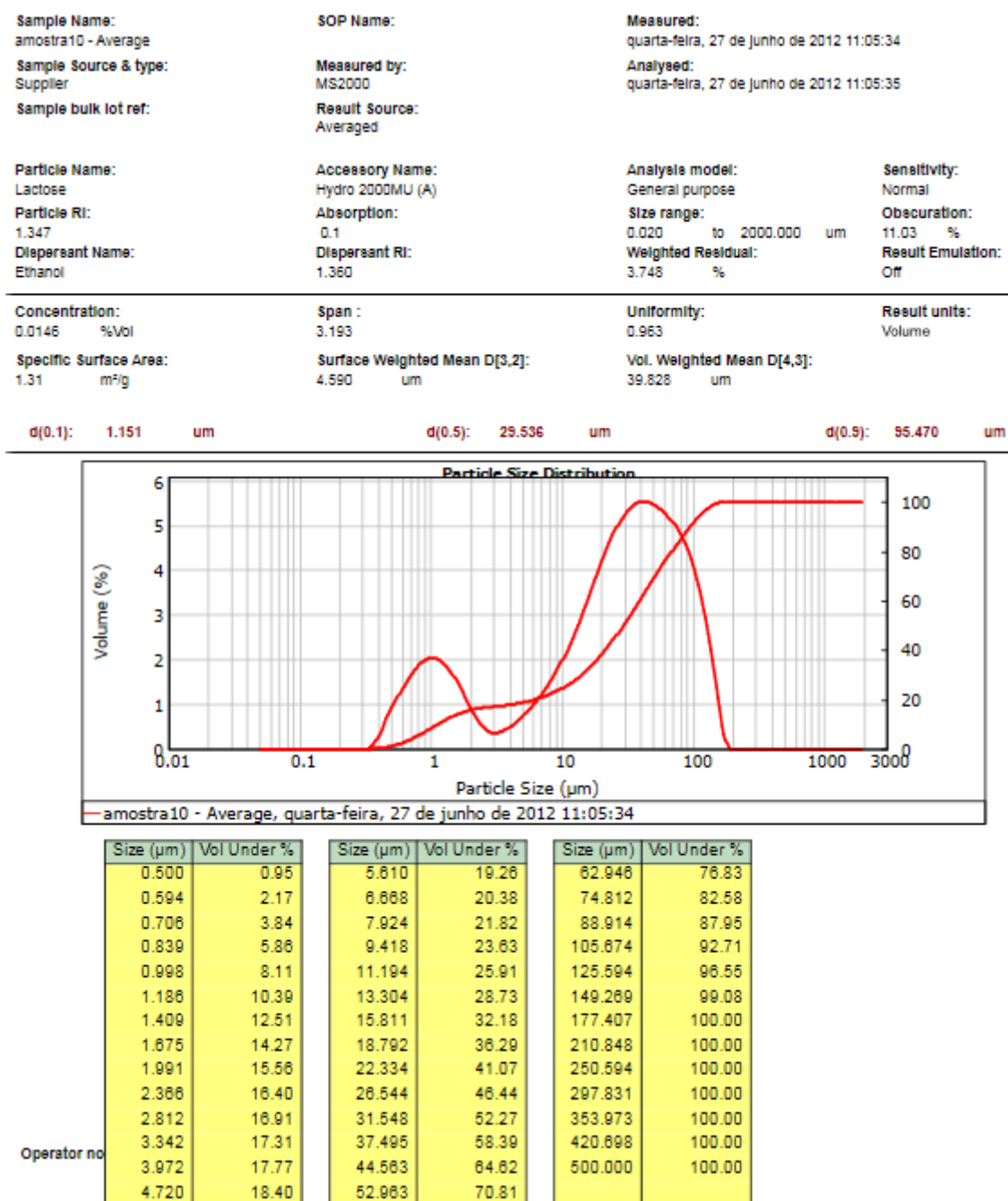


Figura B.10 – Análise dos cristais do experimento 10 do PCC com semeadura comercial.

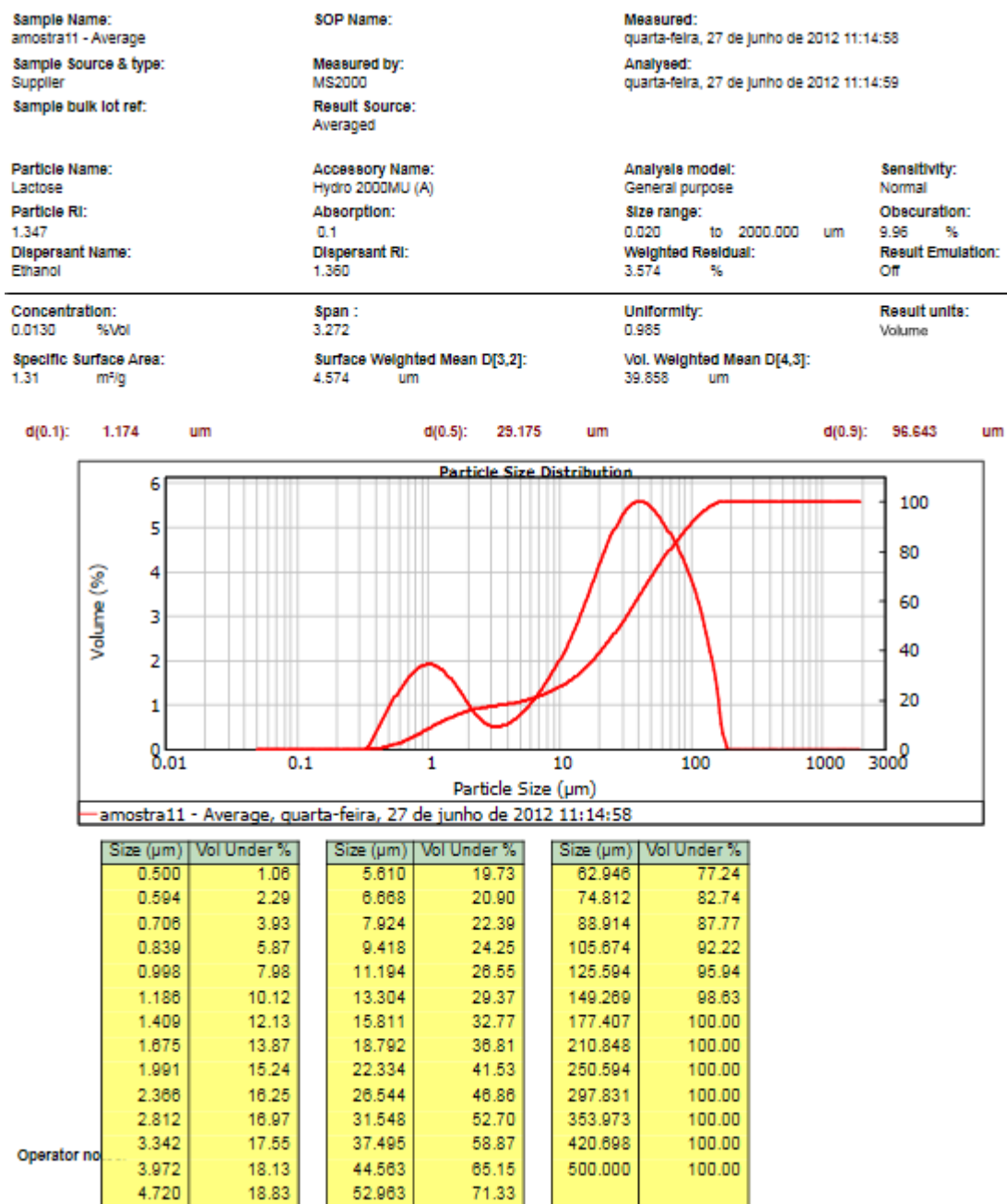


Figura B.11 – Análise dos cristais do experimento 11 do PCC com semeadura comercial.

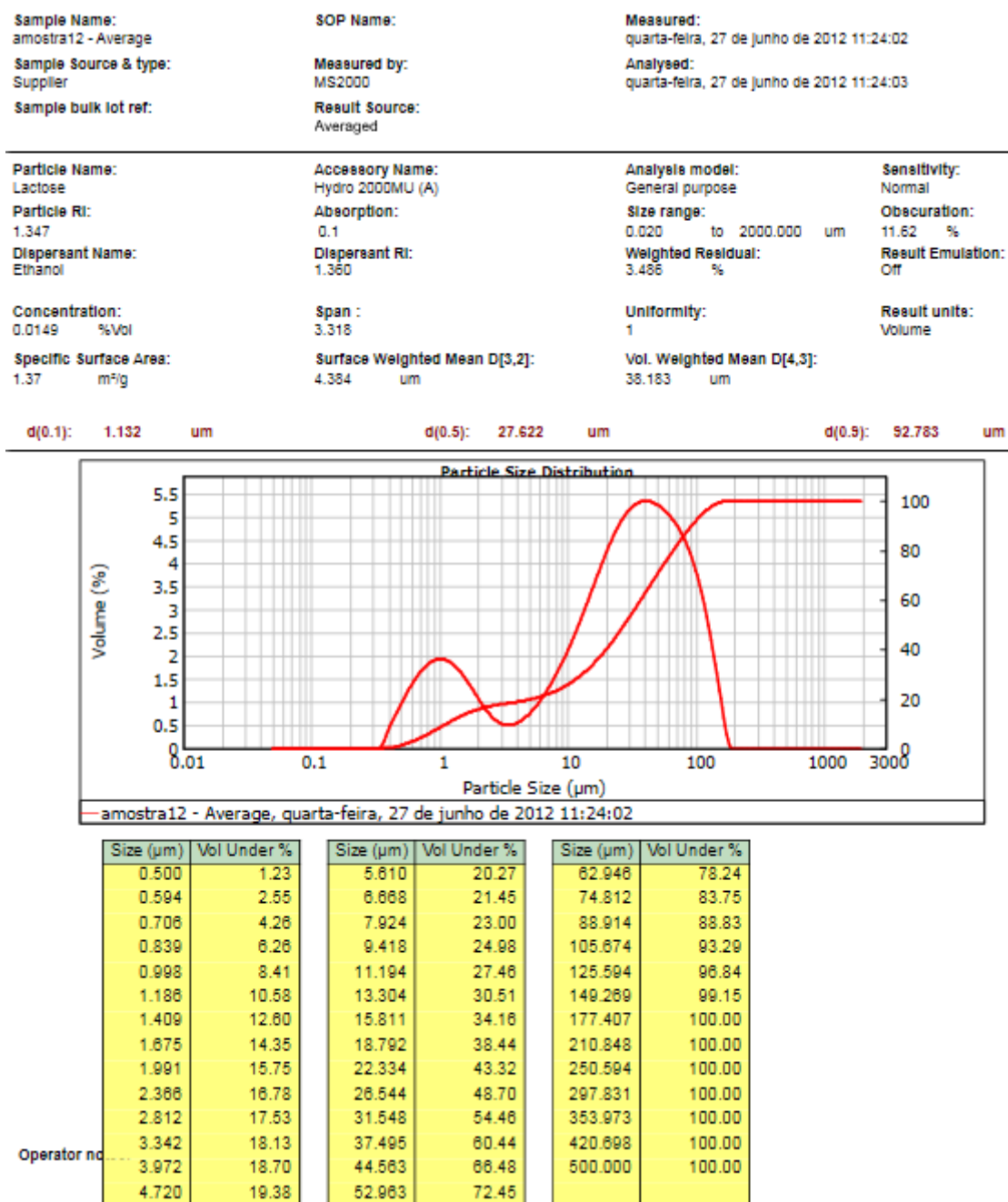


Figura B.12 – Análise dos cristais do experimento 12 do PCC com semeadura comercial.

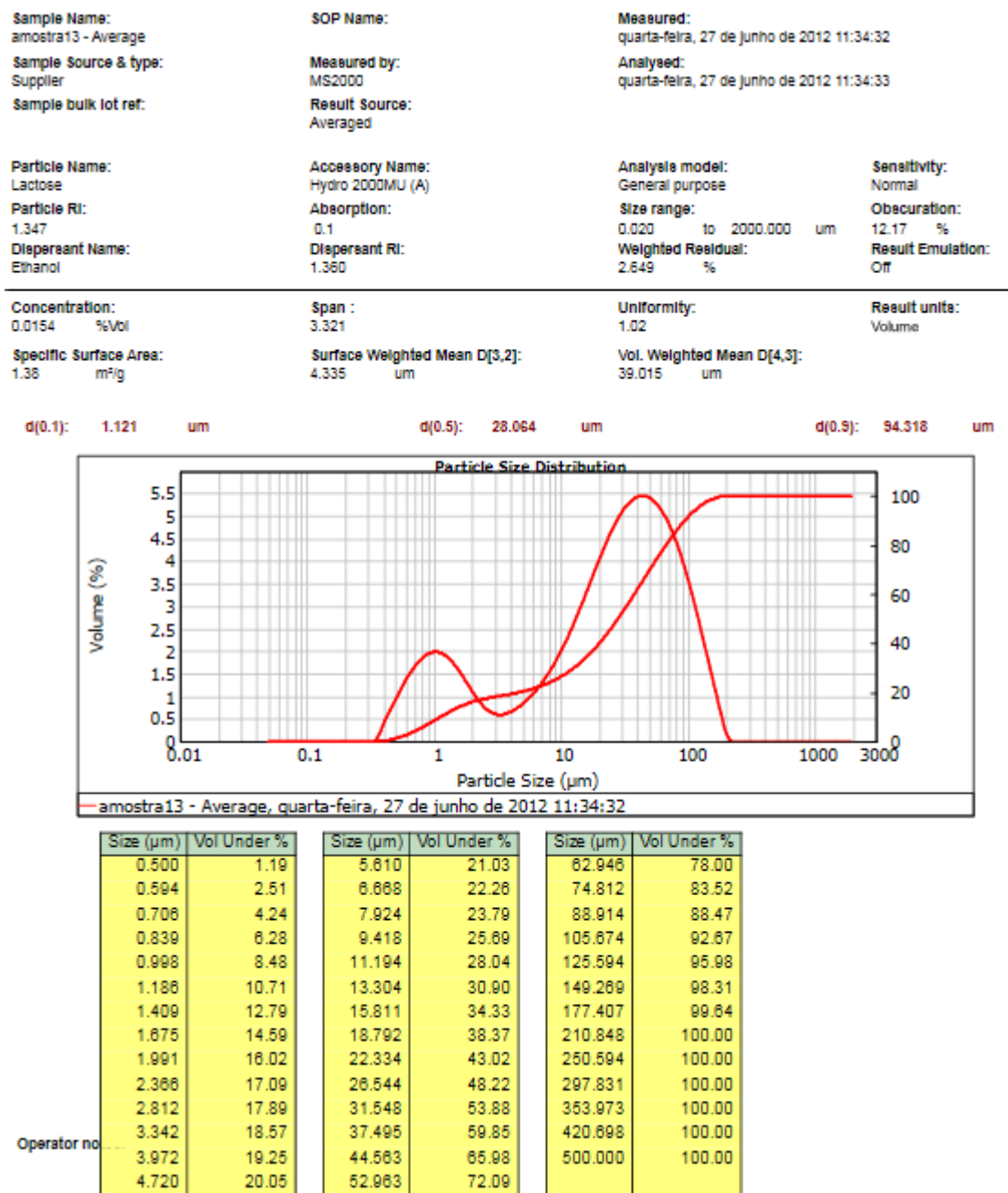


Figura B.13 – Análise dos cristais do experimento 13 do PCC com semeadura comercial.

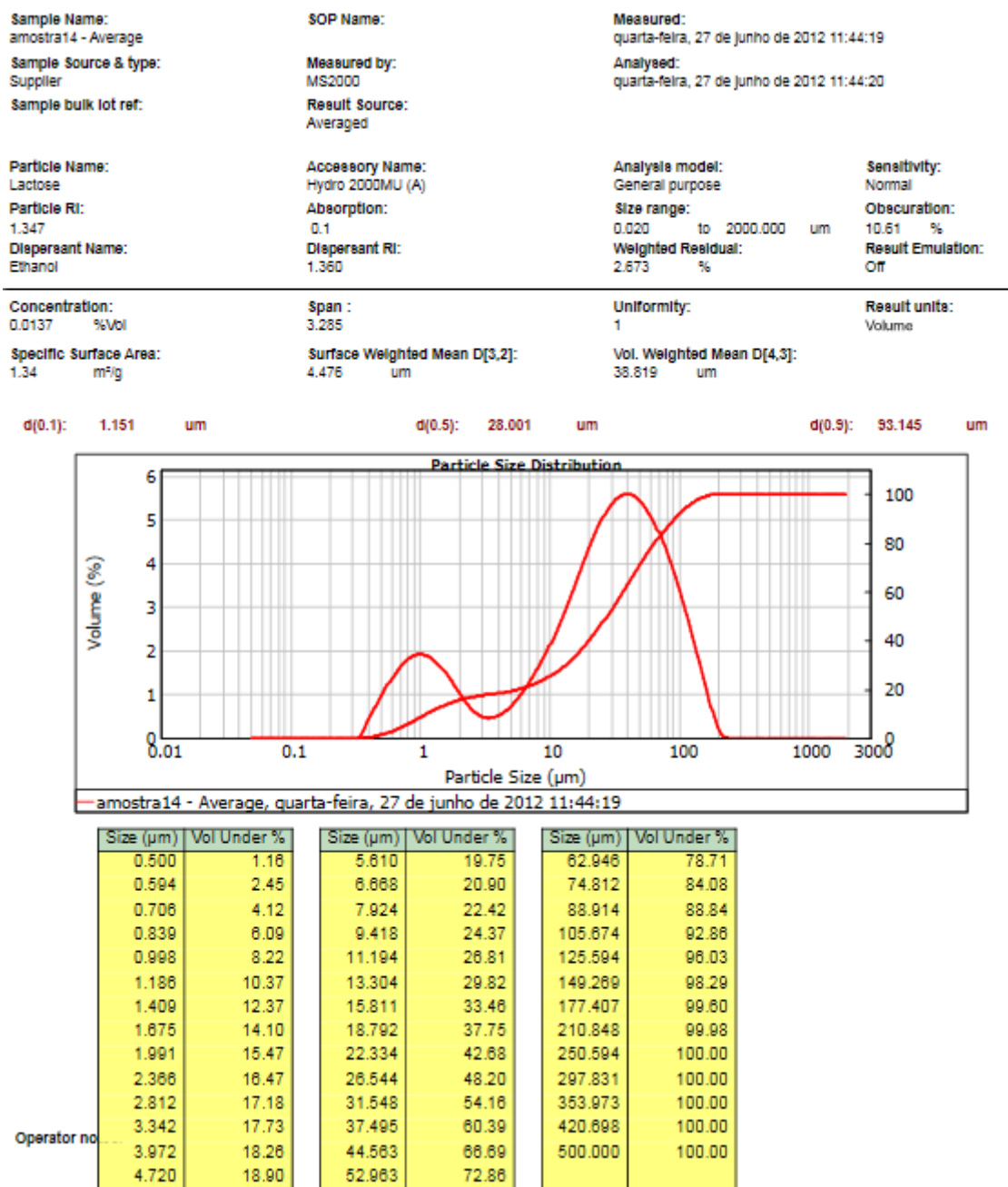


Figura B.14 – Análise dos cristais do experimento 14 do PCC com semeadura comercial.

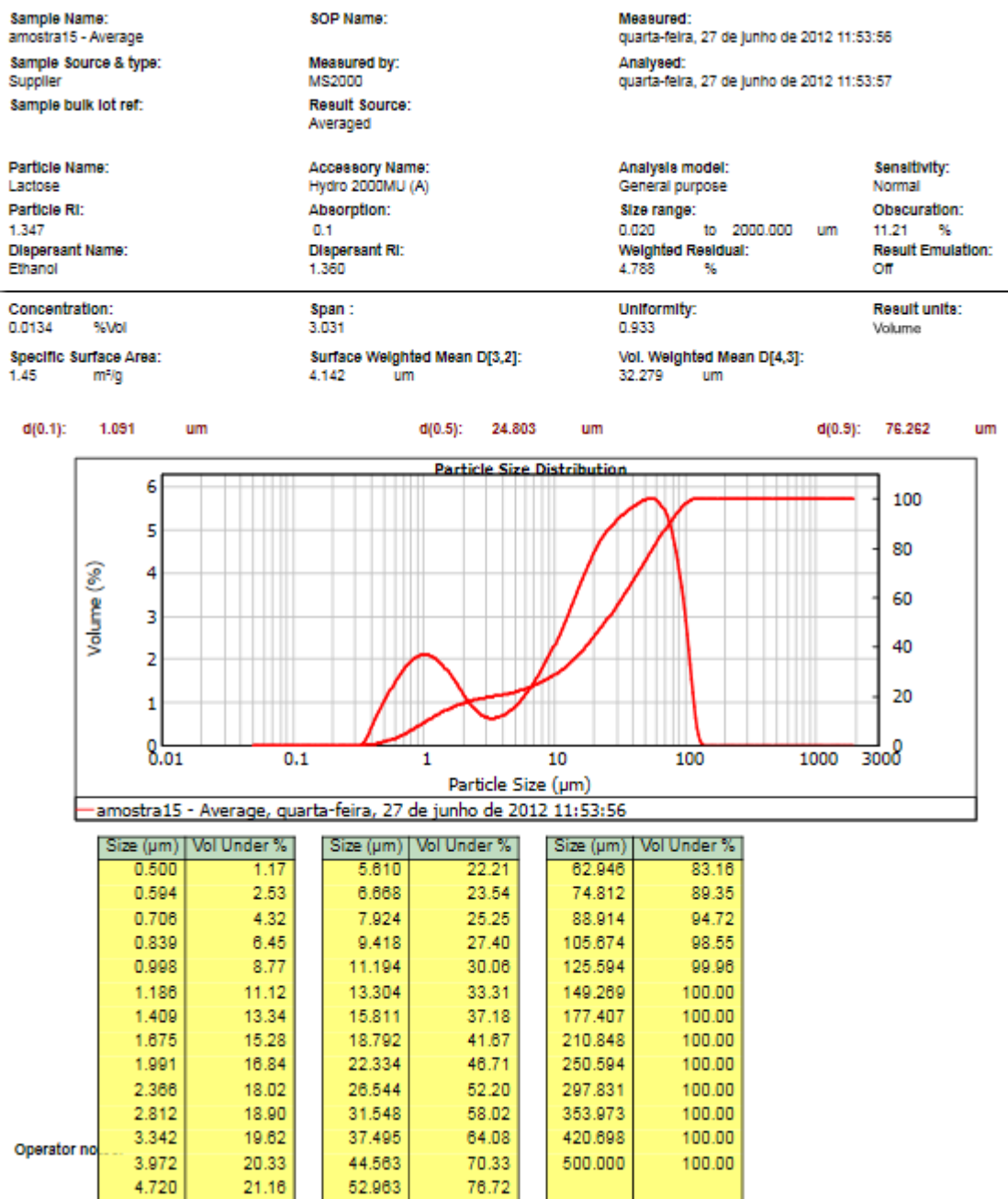


Figura B.15 – Análise dos cristais do experimento 15 do PCC com semeadura comercial.

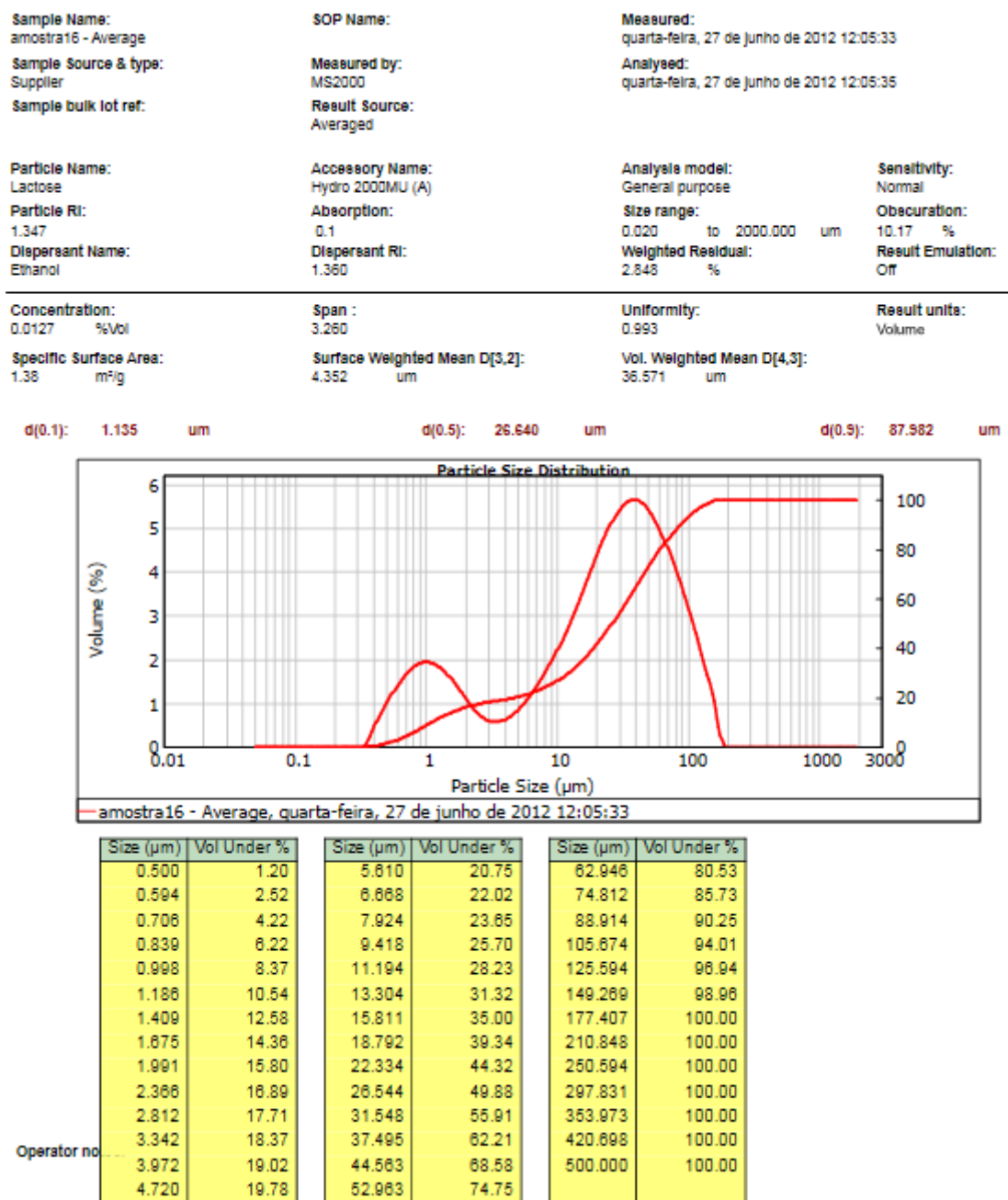


Figura B.16 – Análise dos cristais do experimento 16 do PCC com semeadura comercial.

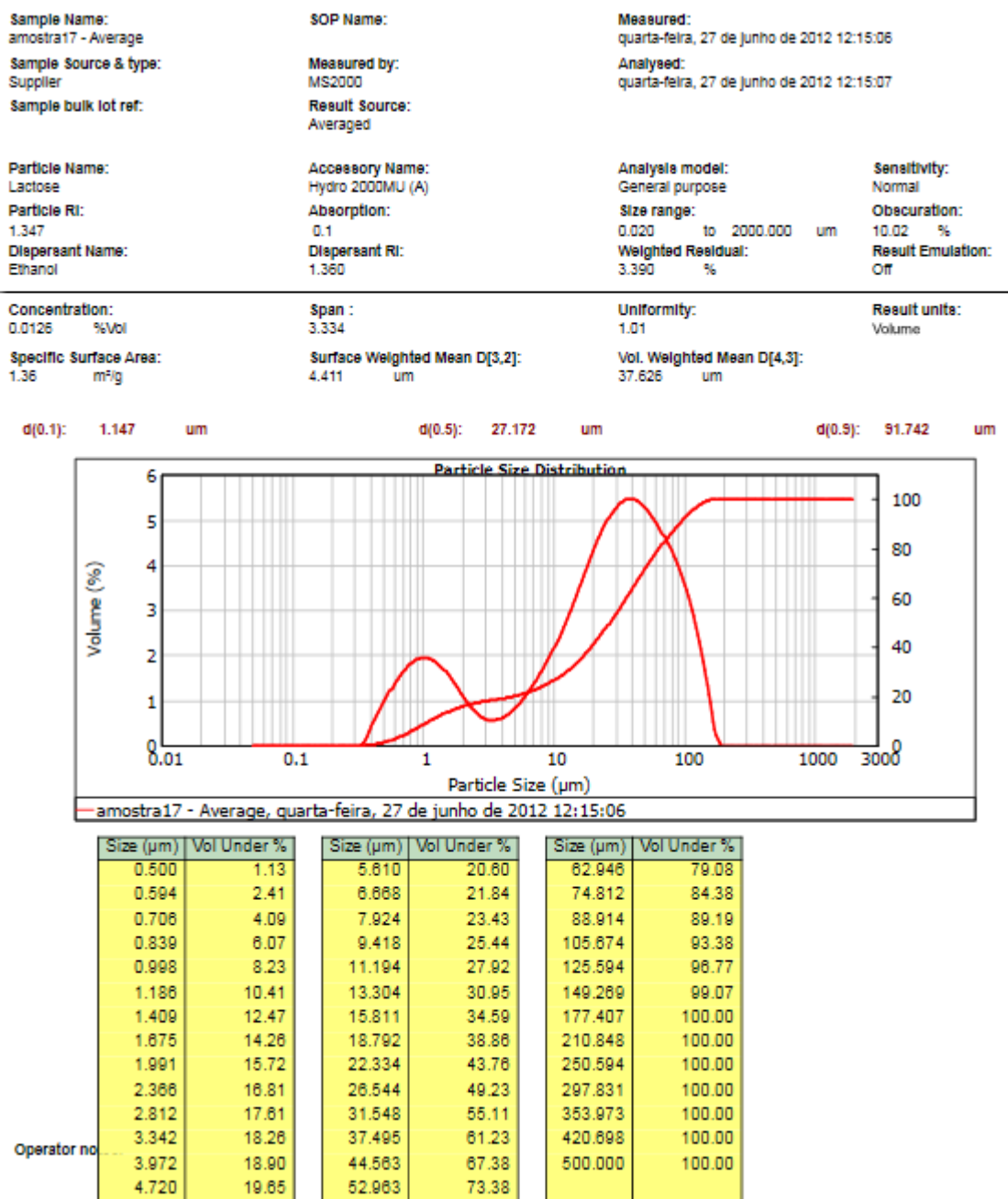


Figura B.17 – Análise dos cristais do experimento 17 do PCC com semeadura comercial.

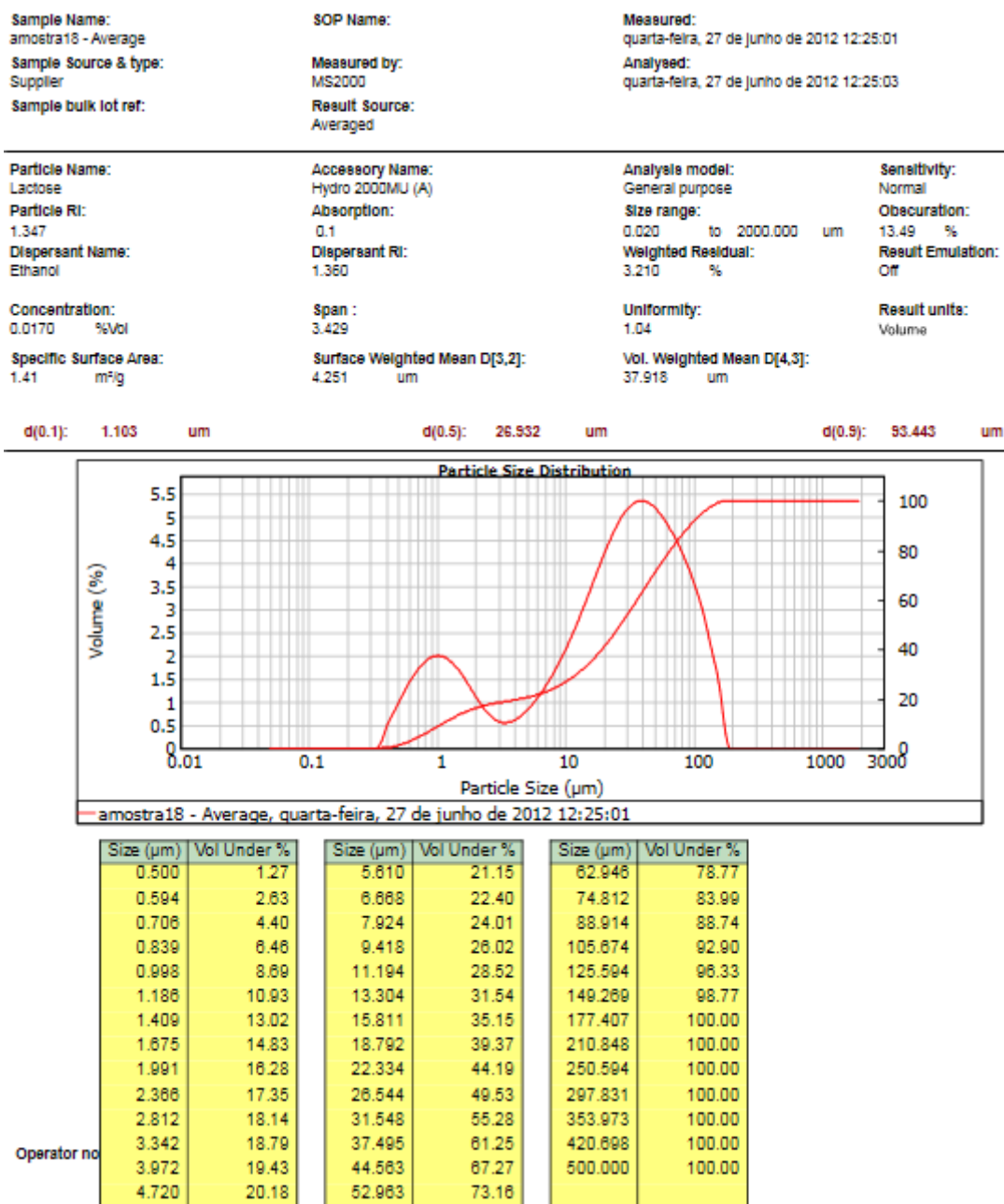


Figura B.18 – Análise dos cristais do experimento 18 do PCC com semeadura comercial.

A análise granulométrica da semeadura utilizada nos experimentos foi expressa nas Figuras B.19 a B.21.

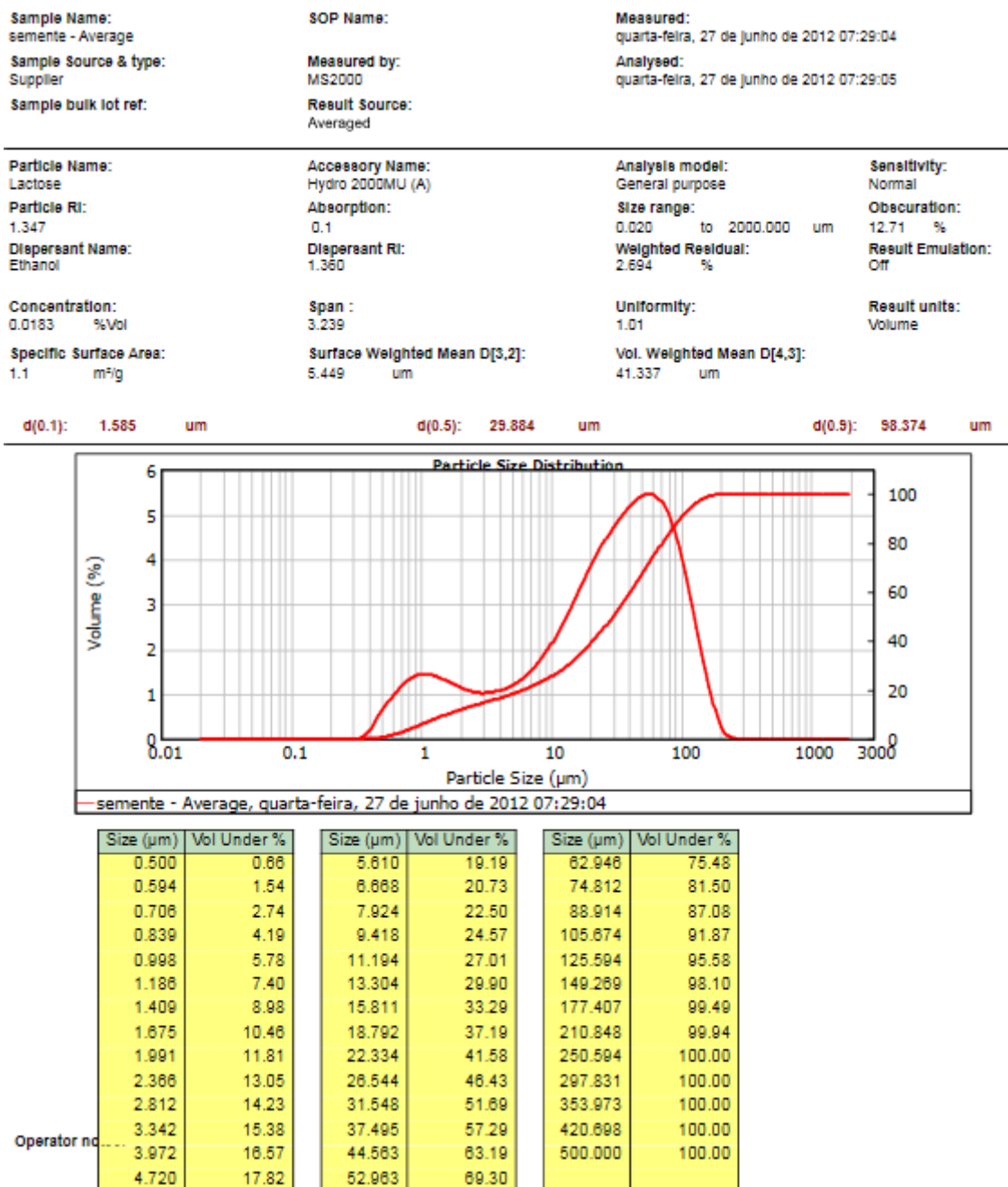


Figura B.19 – Análise dos cristais de semente utilizados no PCC com semente comercial: Tréplica1.

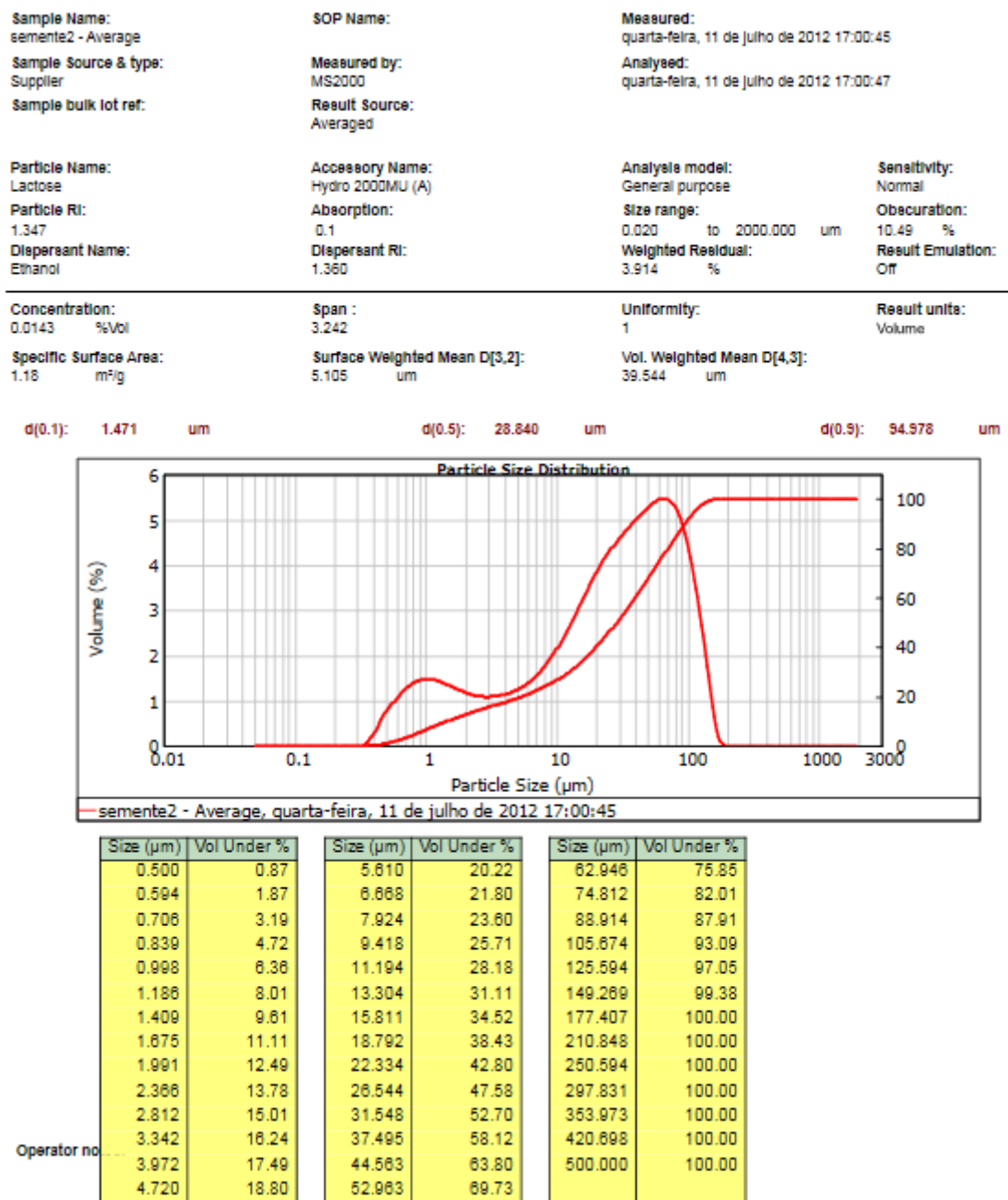


Figura B.20 – Análise dos cristais de semente utilizados no PCC com semente comercial: Tréplica 2.

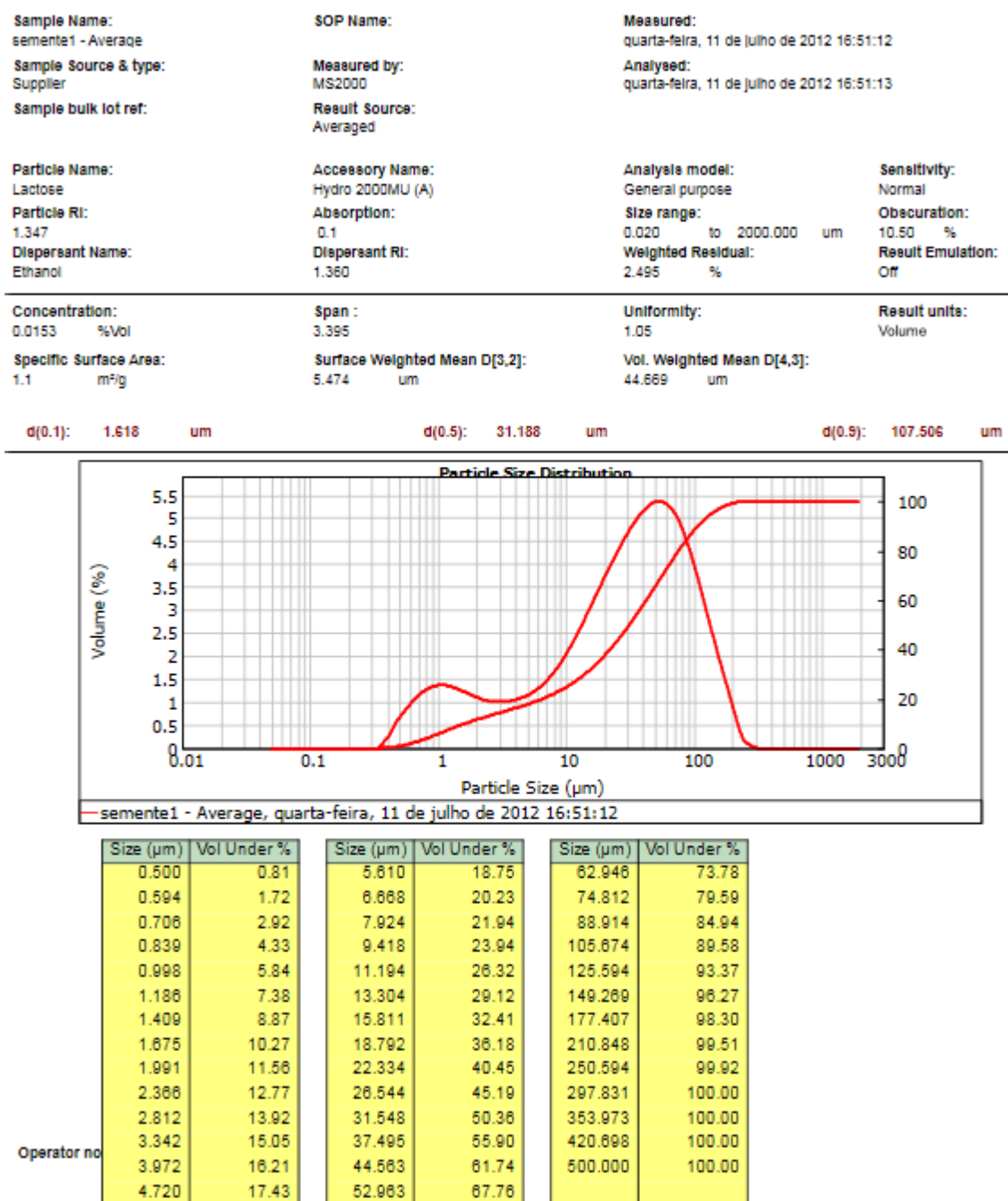


Figura B.21 – Análise dos cristais de semeadura utilizados no PCC com semeadura comercial: Tréplica 3.

As análises granulométricas dos produtos cristalinos realizados na condição otimizada do planejamento são apresentadas nas Figuras B.22 e B.23.

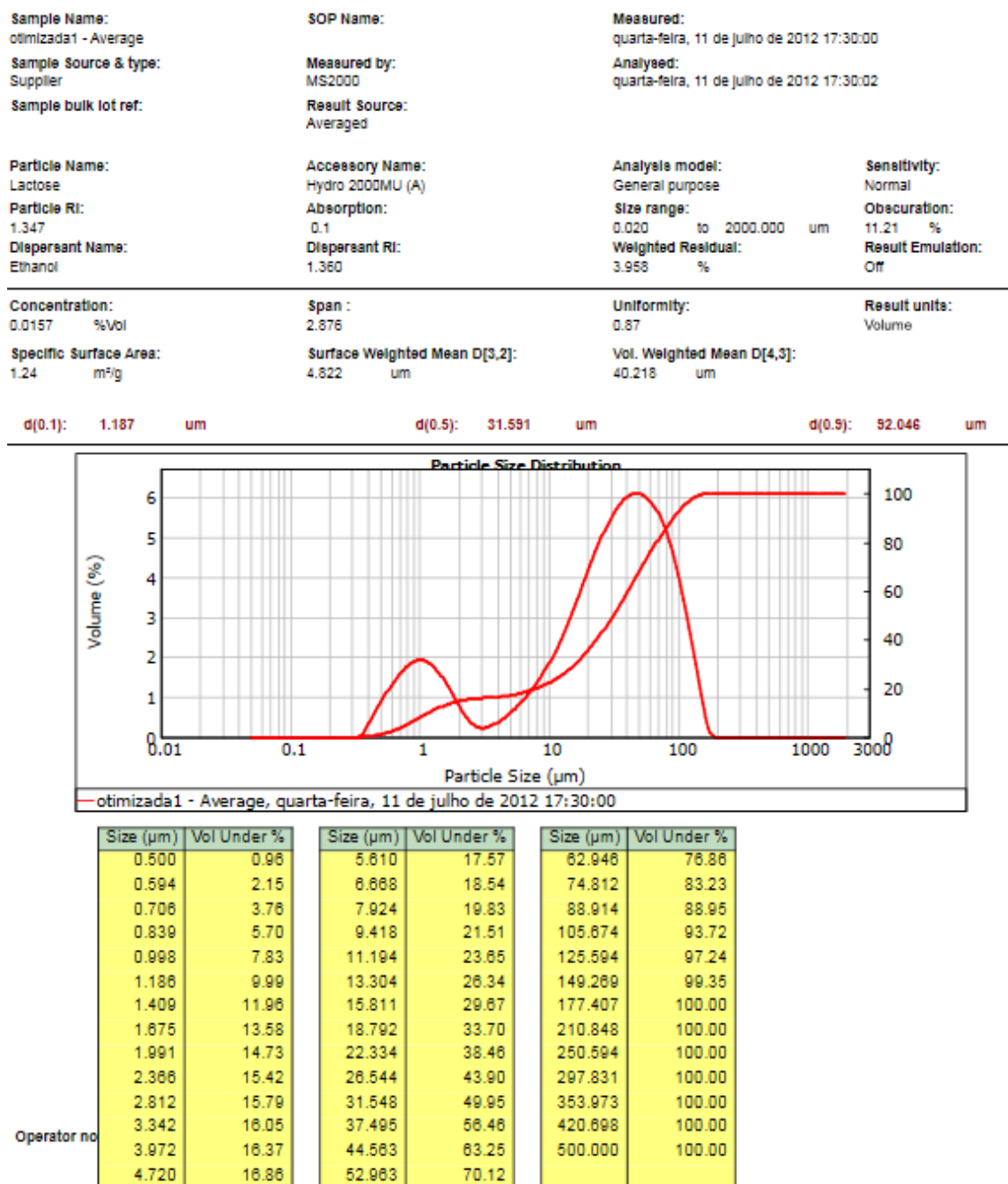


Figura B.22 – Análise dos cristais produzidos no teste 1 da condição otimizada do PCC com semeadura comercial.

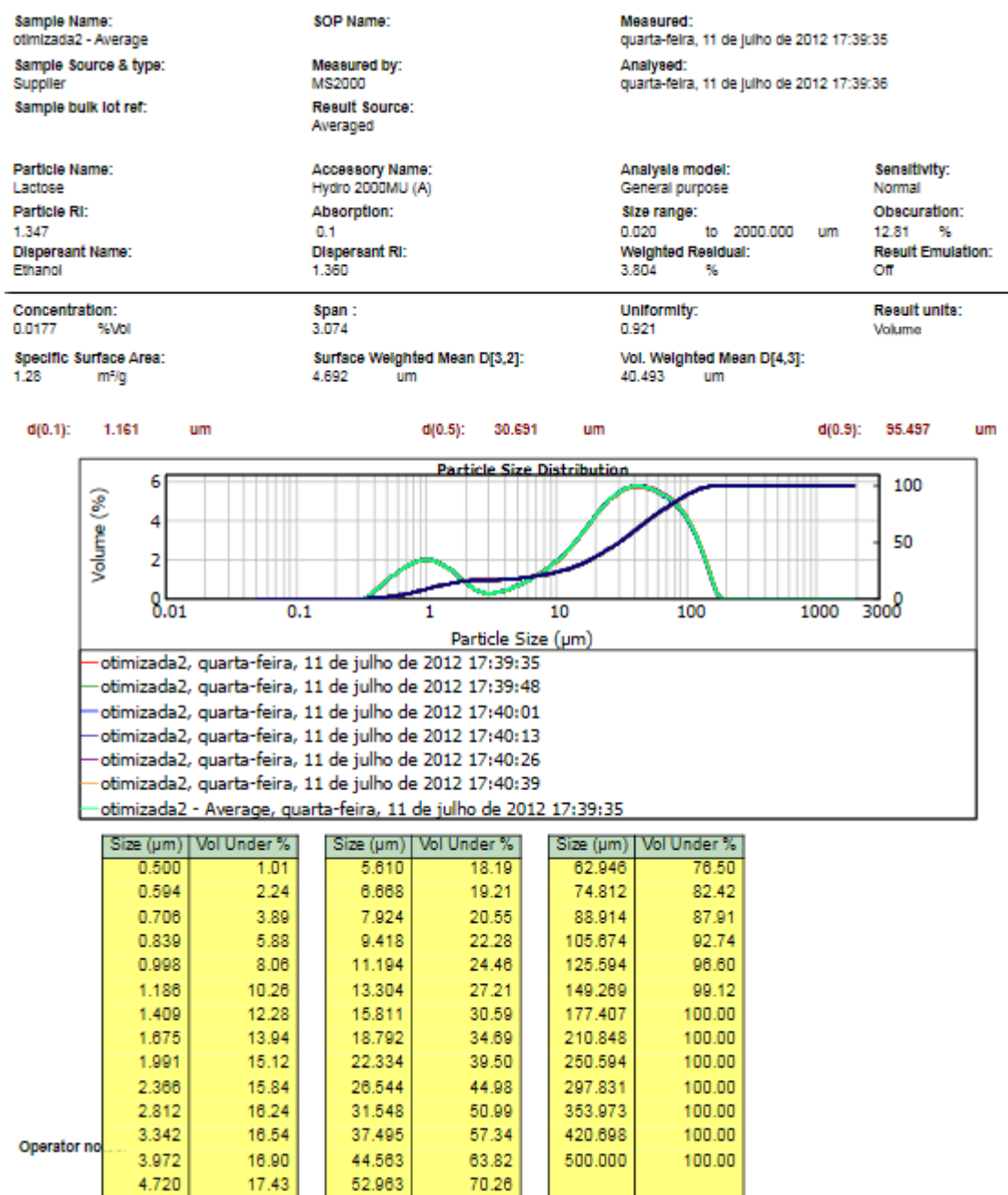


Figura B.23 – Análise dos cristais produzidos no teste 2 da condição otimizada do PCC com semeadura comercial.

APÊNDICE C

RESULTADOS MASTERSIZER TESTES PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL SEMEADURA ESPECÍFICA

No Apêndice C foram listados os resultados de todas as análises realizadas no equipamento Malvern Mastersizer para os testes de cristalização de lactose do PCC com sementeira específica, da sementeira utilizada nos experimentos e dos produtos dos testes da condição otimizada obtida através do planejamento.

A Figura C.1 a B.17 apresentam os resultados da análise granulométrica obtidos em cada teste de cristalização do PCC.

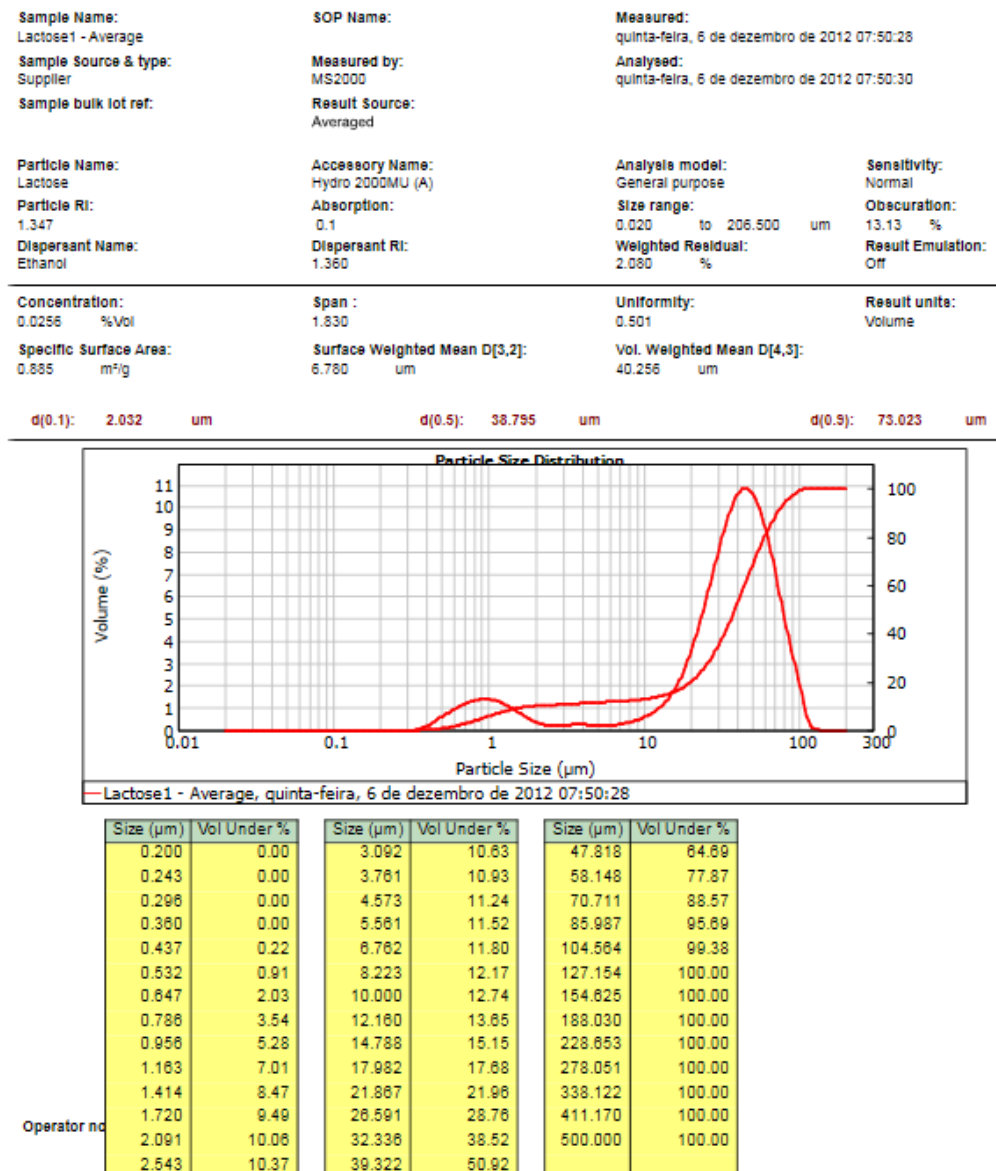


Figura C.1 – Análise dos cristais do experimento 1 do PCC com sementeira comercial.

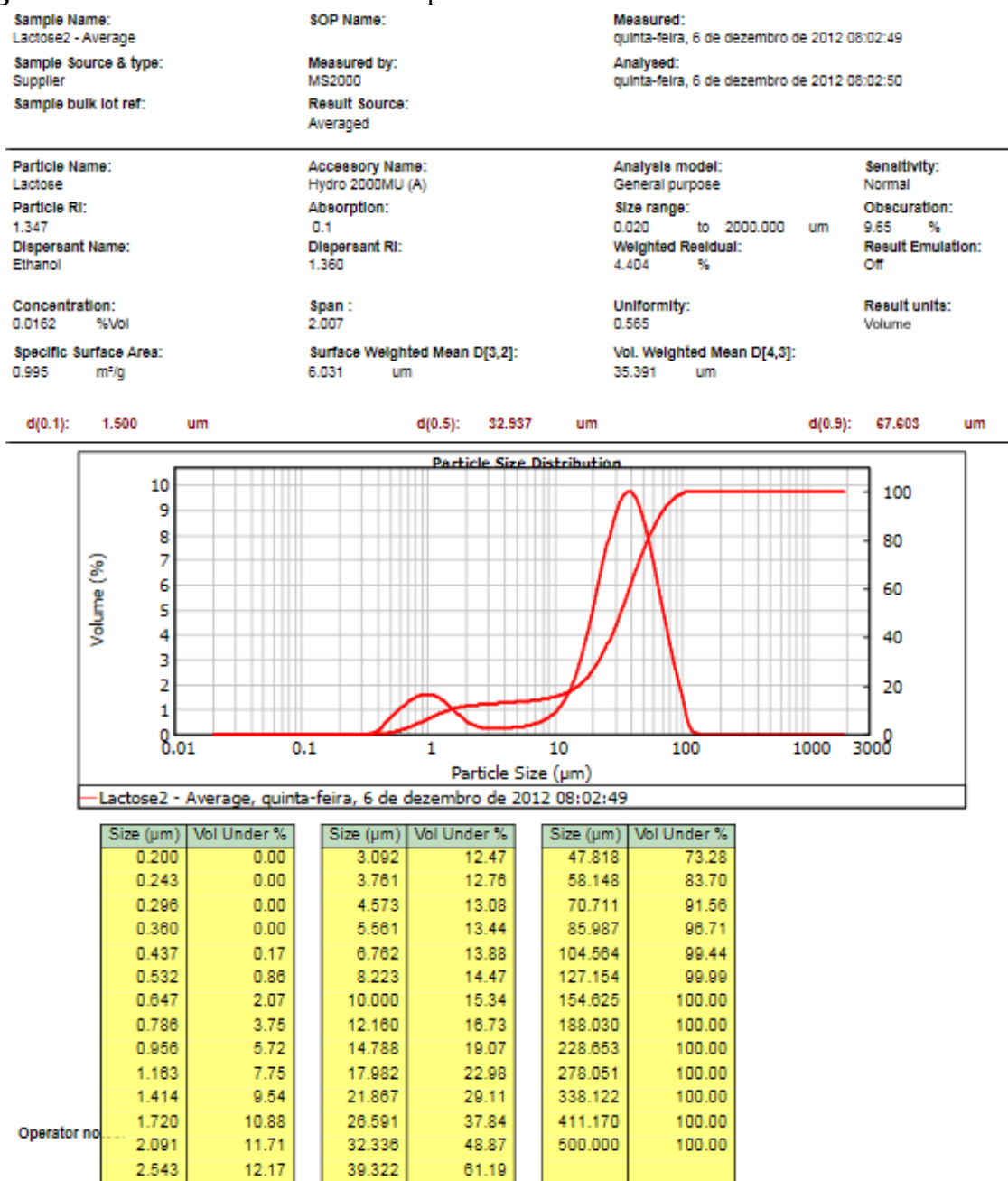


Figura C.2 – Análise dos cristais do experimento 2 do PCC com sementeira comercial.

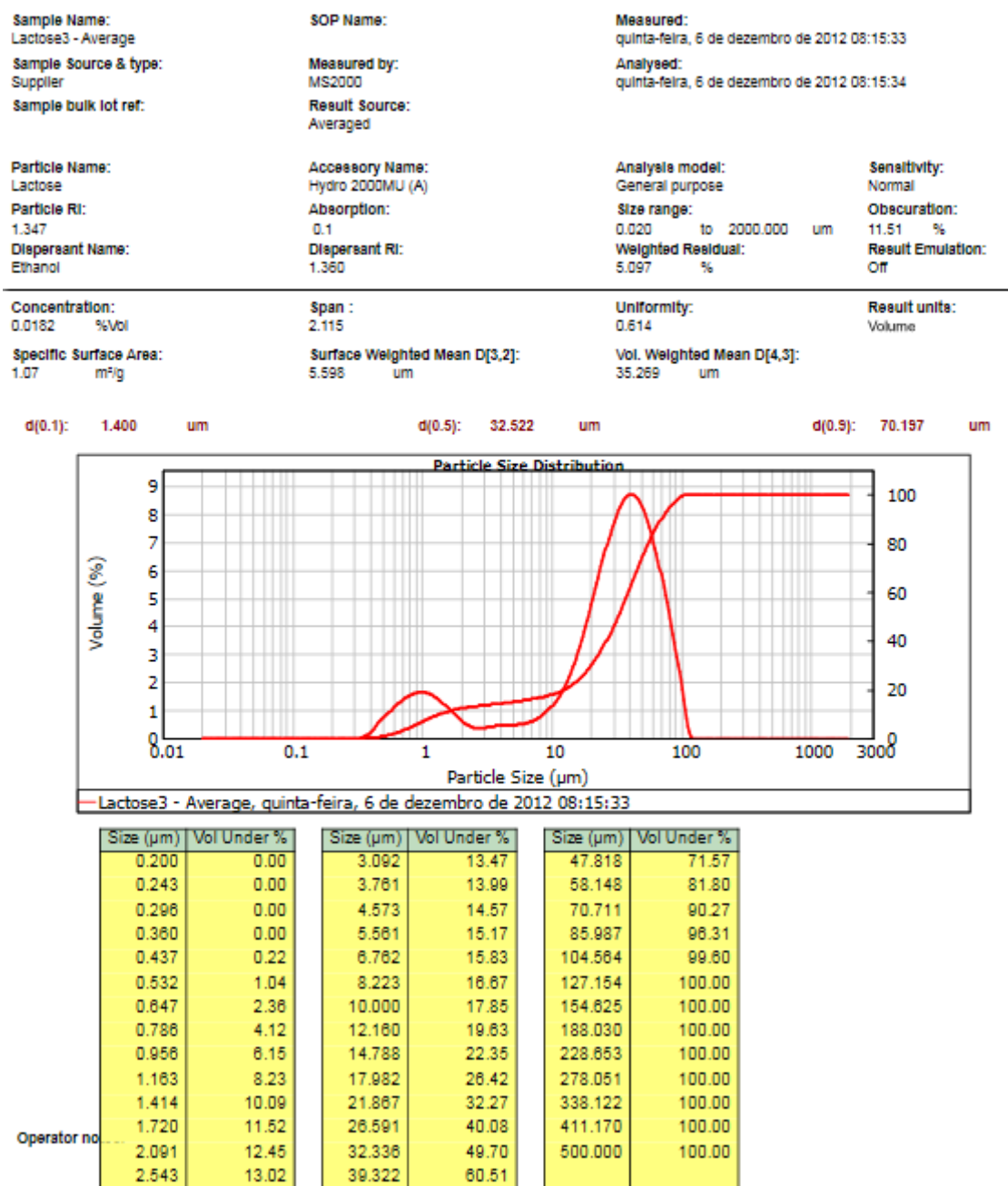


Figura C.3 – Análise dos cristais do experimento 3 do PCC com semeadura comercial.

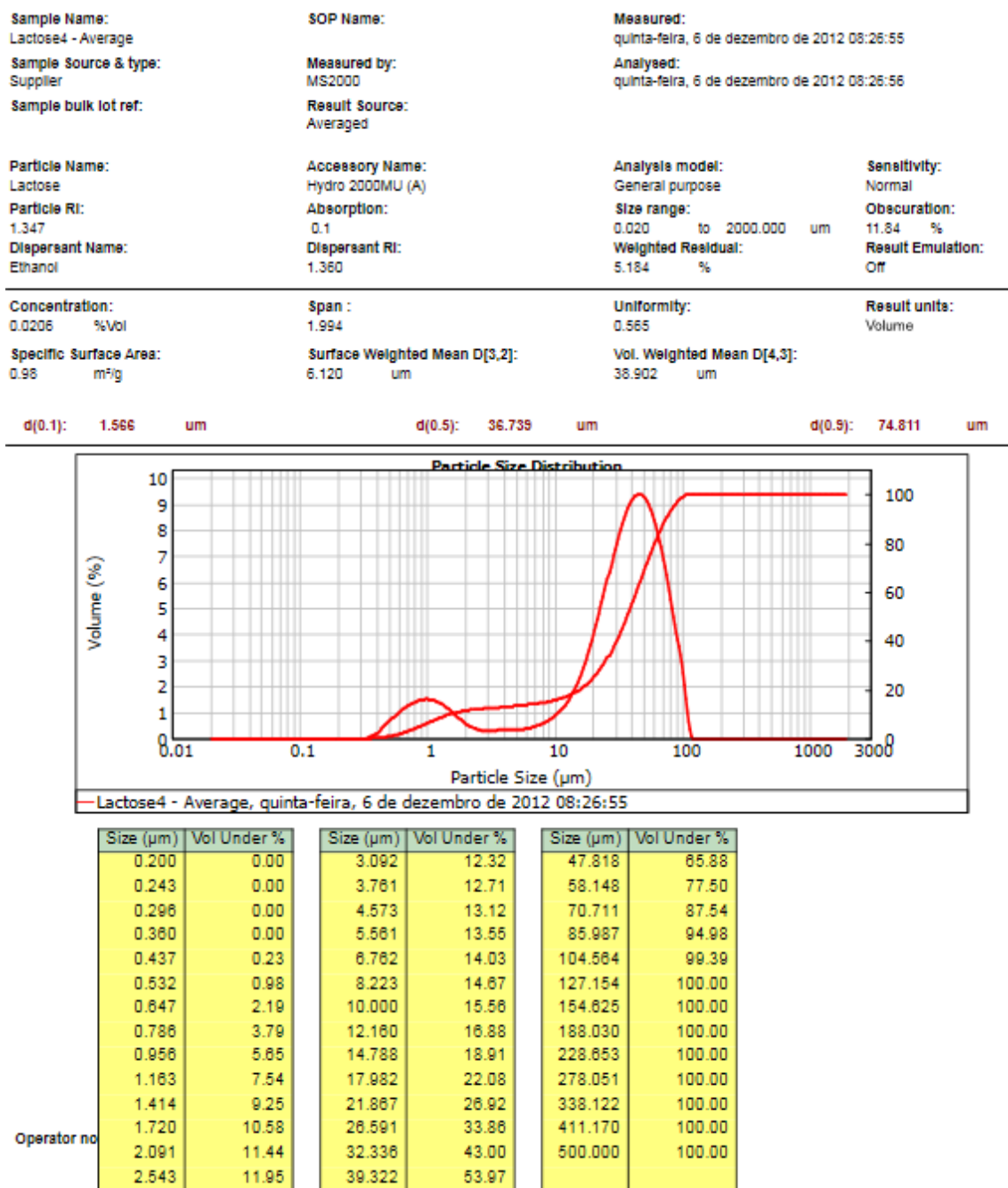


Figura C.4 – Análise dos cristais do experimento 4 do PCC com semeadura comercial.

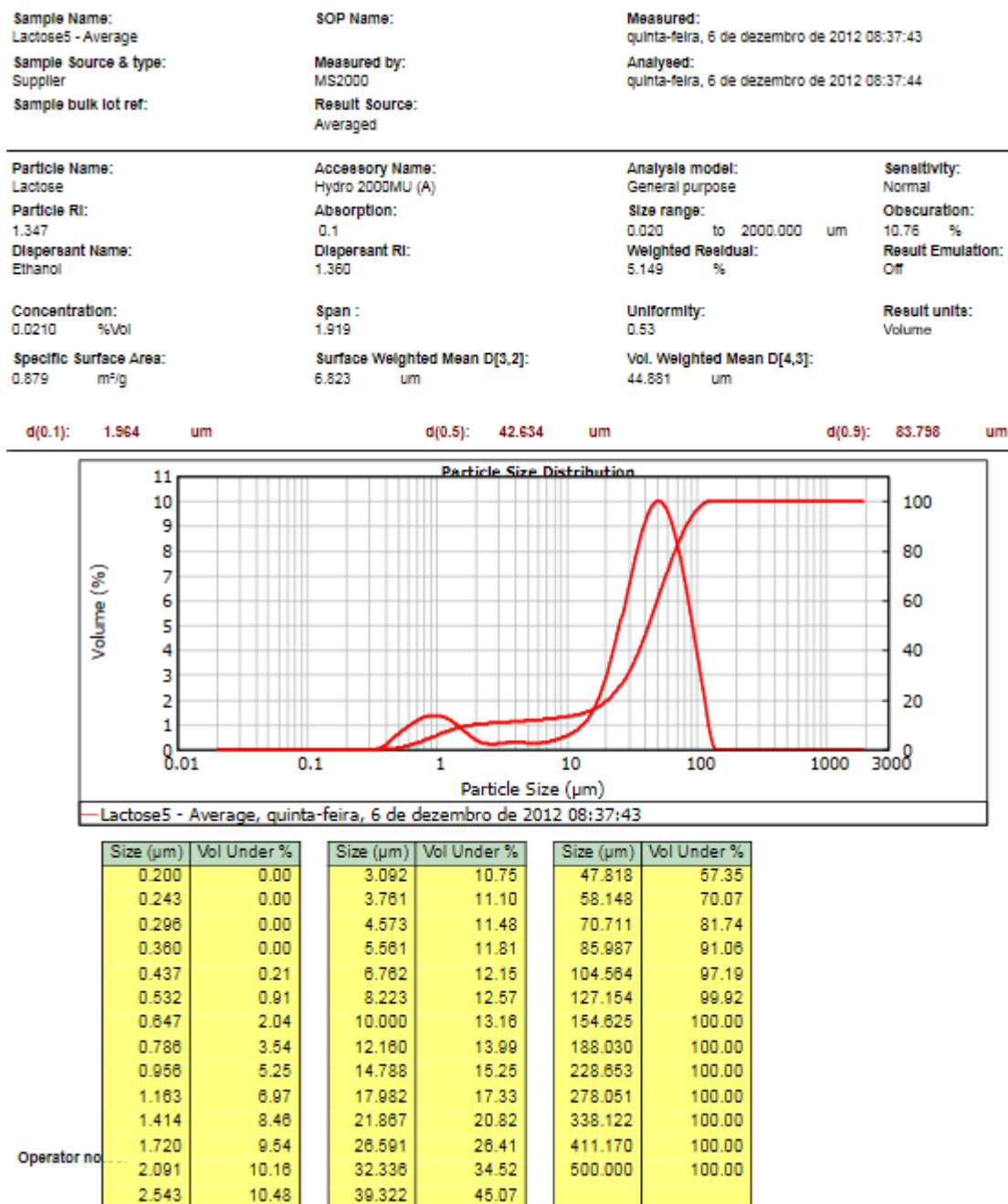


Figura C.5 – Análise dos cristais do experimento 5 do PCC com semeadura comercial.

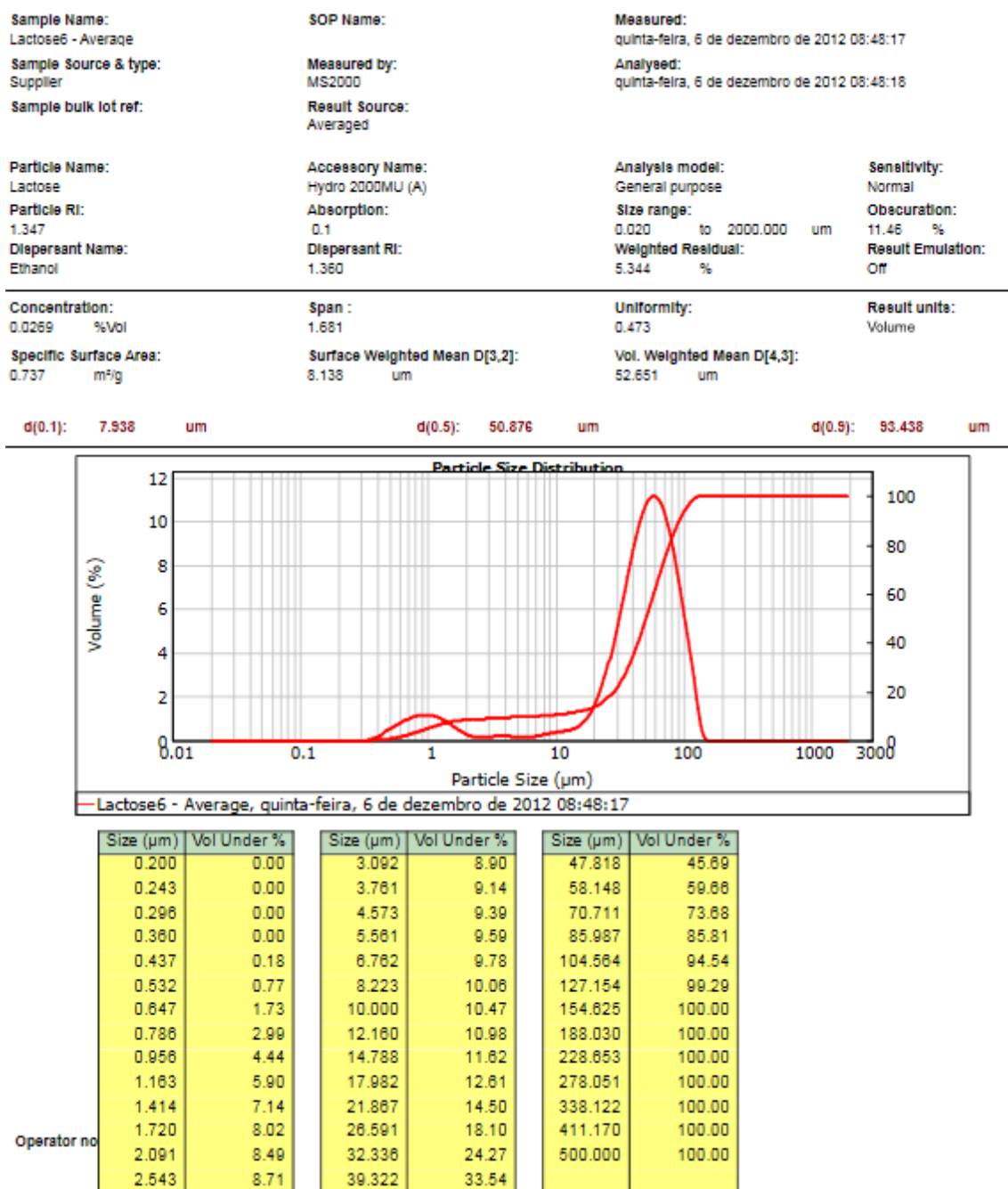


Figura C.6 – Análise dos cristais do experimento 6 do PCC com semeadura comercial.

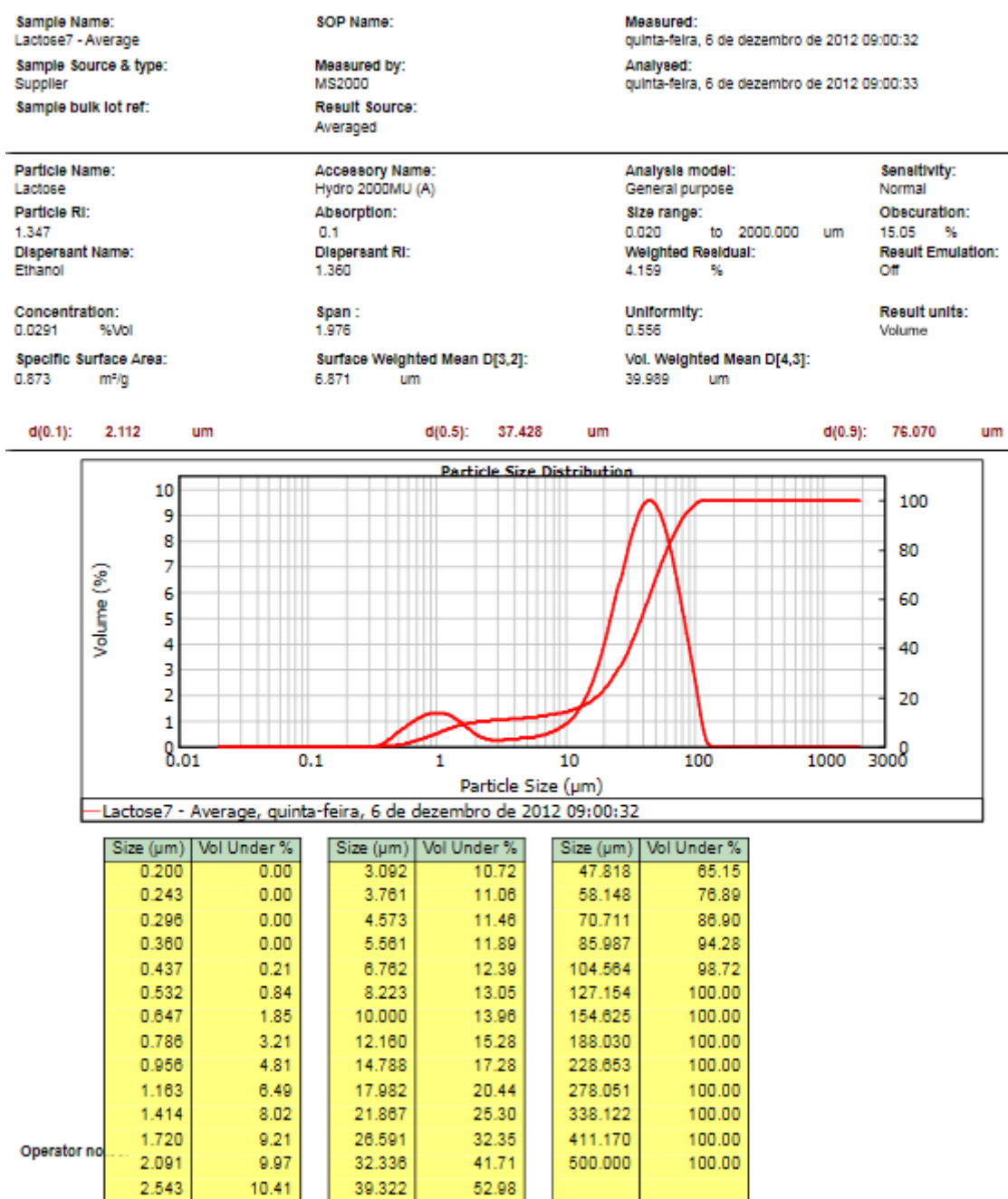


Figura C.7 – Análise dos cristais do experimento 7 do PCC com semeadura comercial.

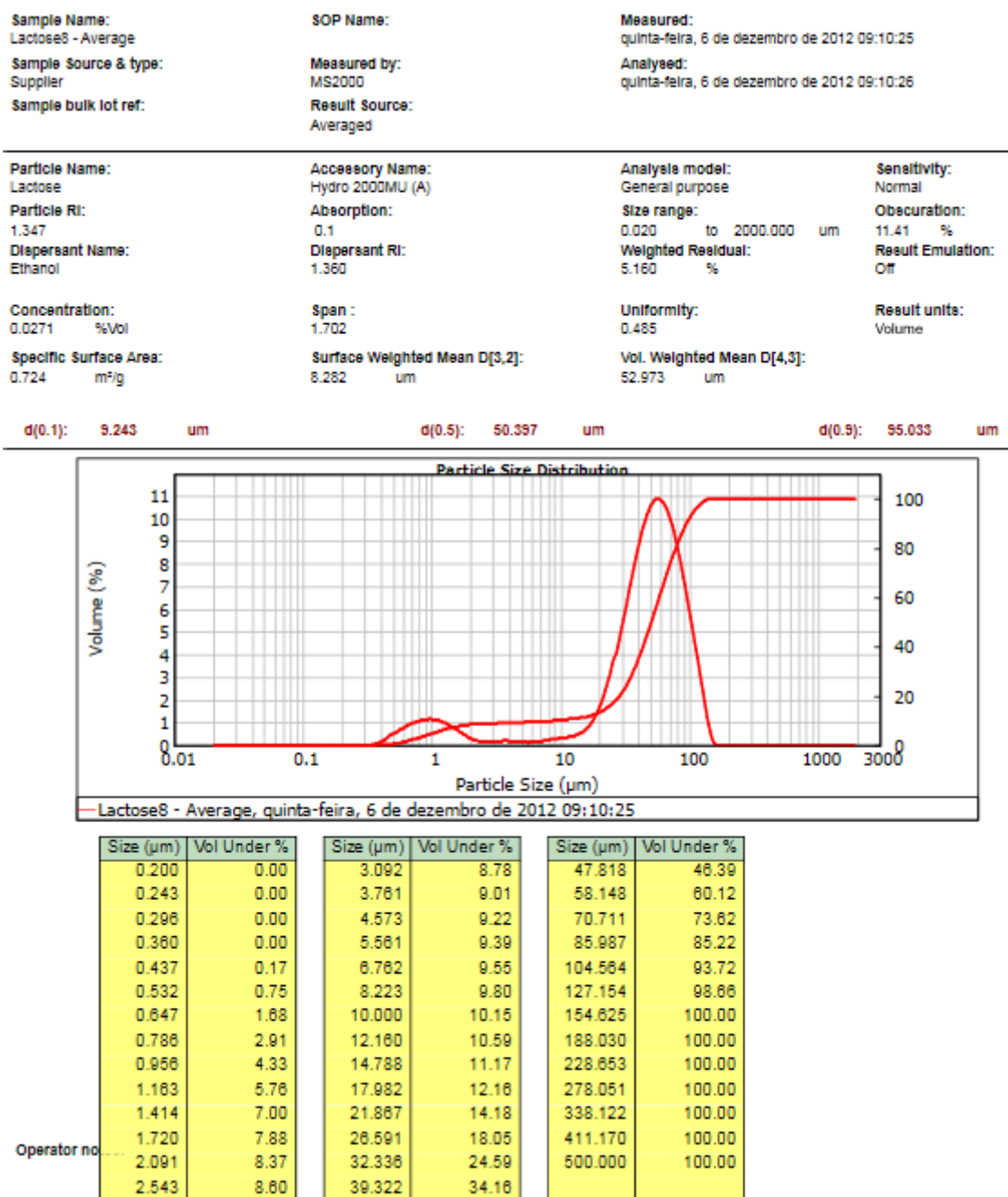


Figura C.8 – Análise dos cristais do experimento 8 do PCC com semeadura comercial.

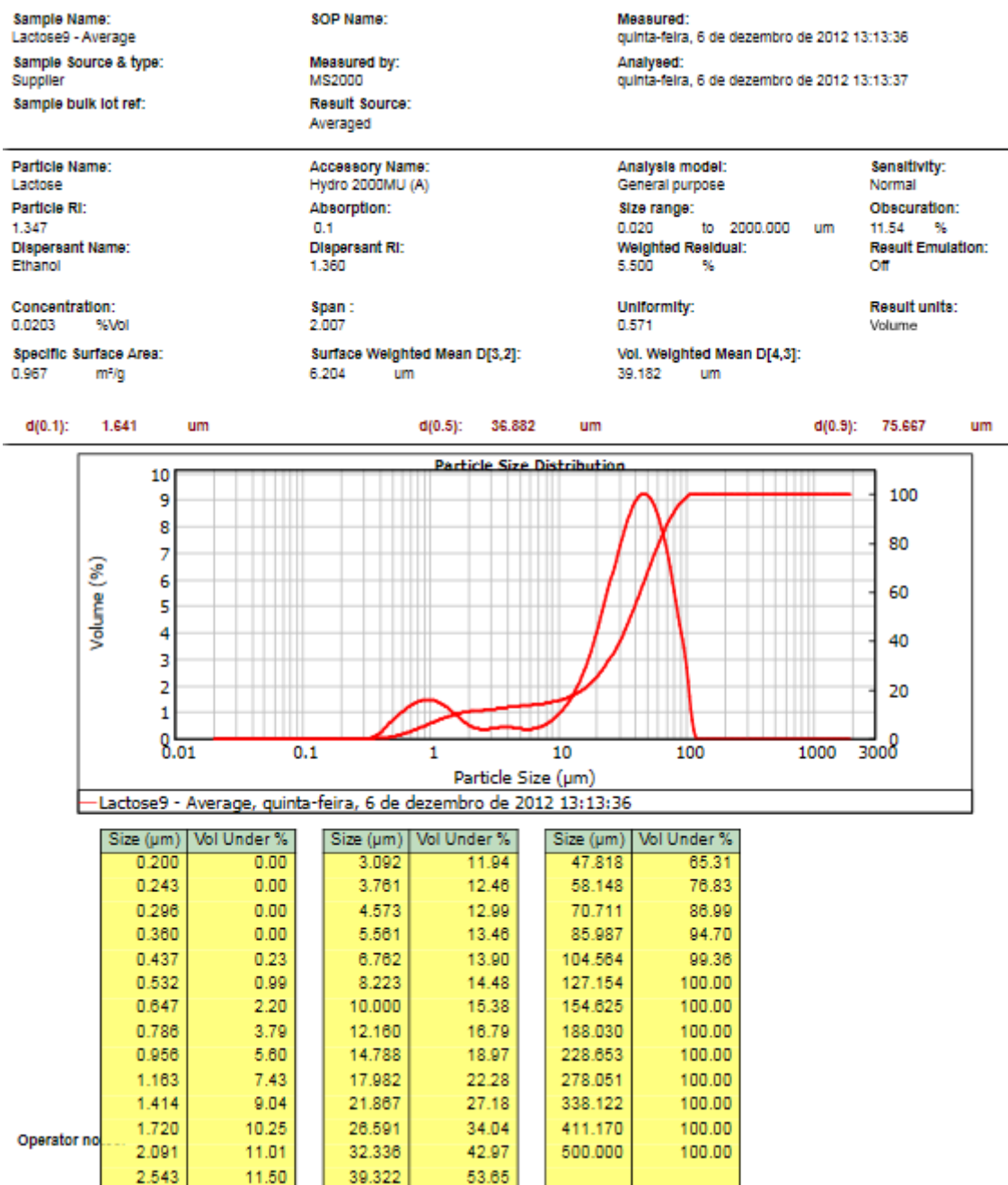


Figura C.9 – Análise dos cristais do experimento 9 do PCC com semeadura comercial.

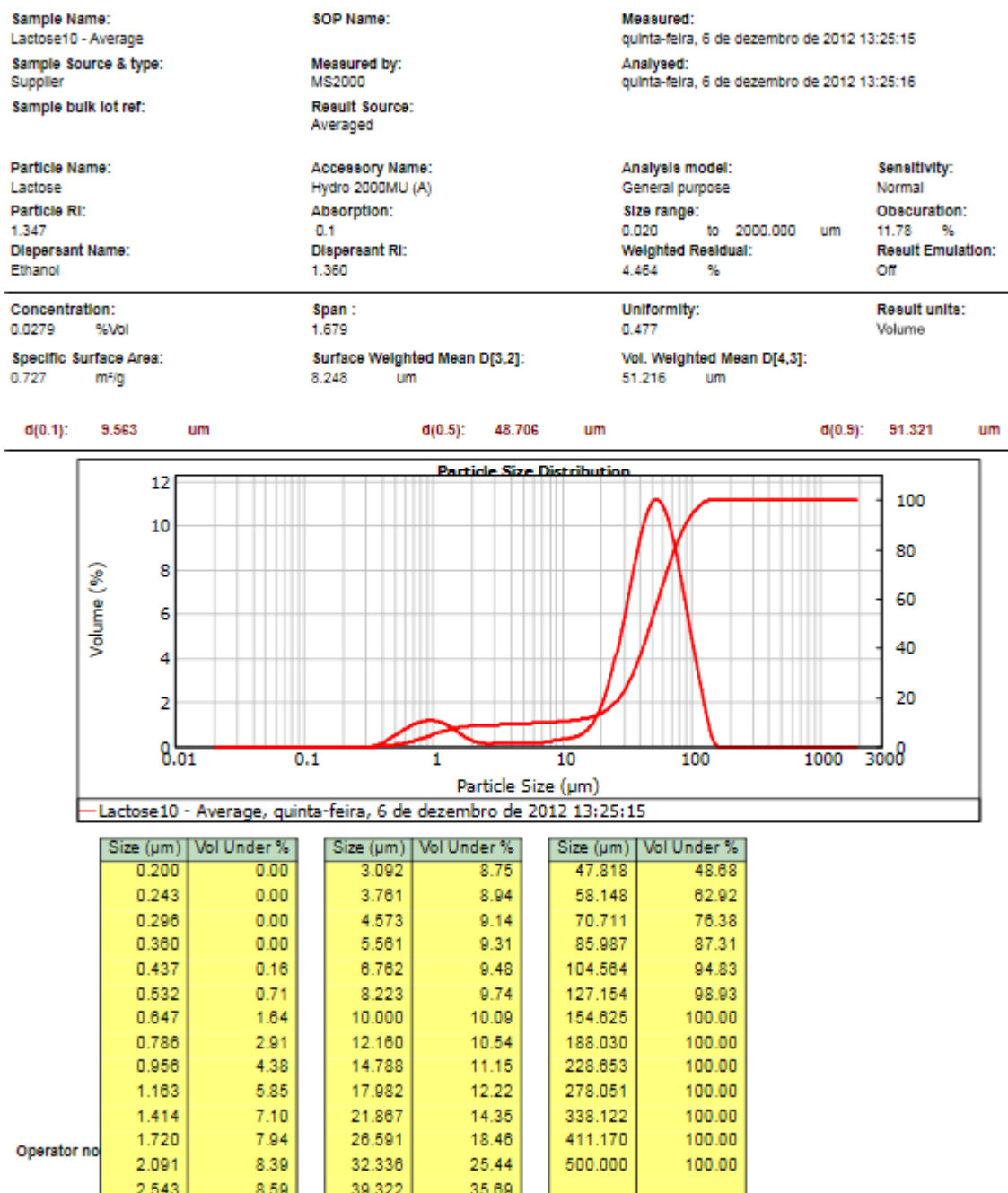


Figura C.10 – Análise dos cristais do experimento 10 do PCC com semeadura comercial.

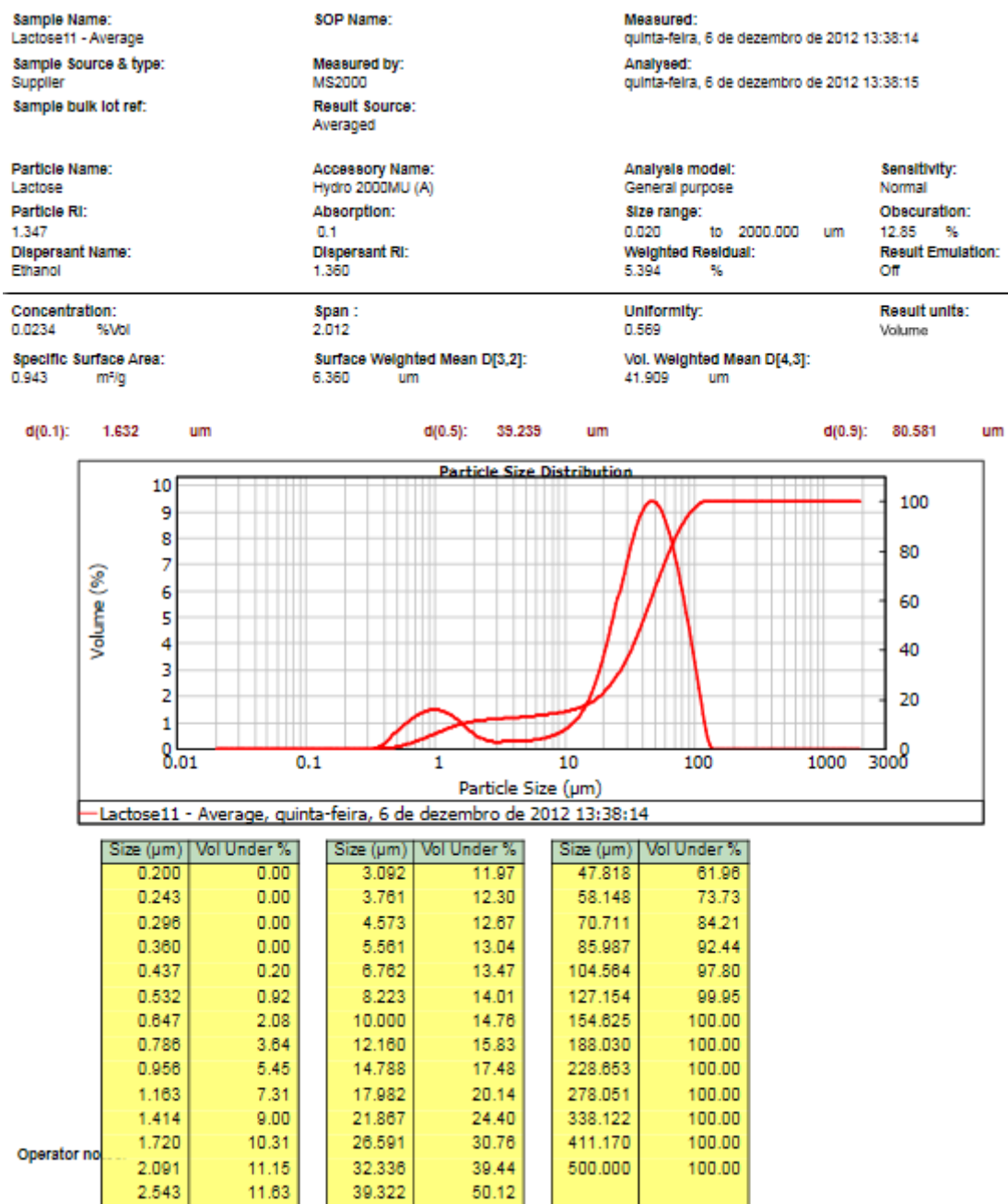


Figura C.11 – Análise dos cristais do experimento 11 do PCC com semeadura comercial.

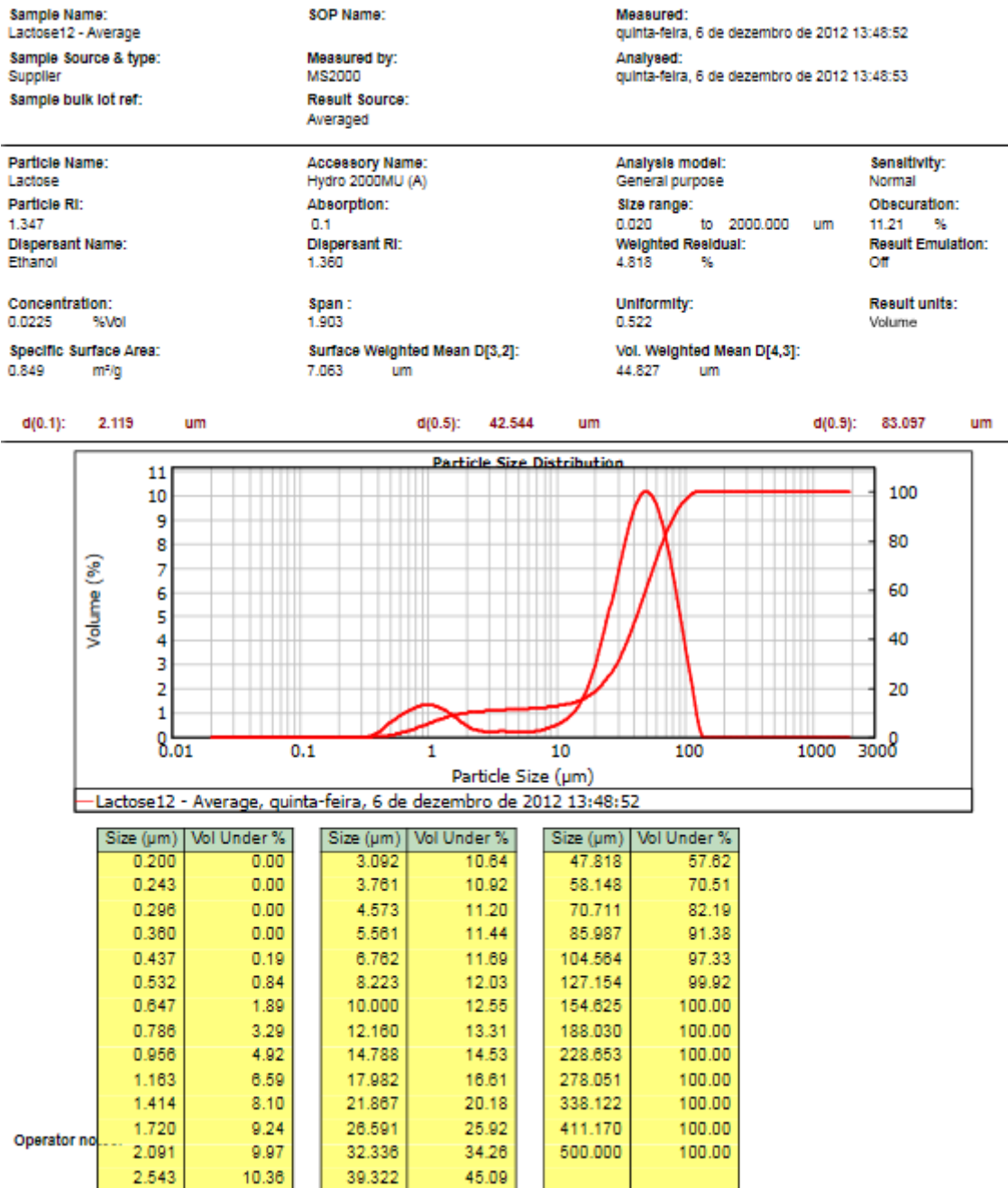


Figura C.12 – Análise dos cristais do experimento 12 do PCC com semeadura comercial.

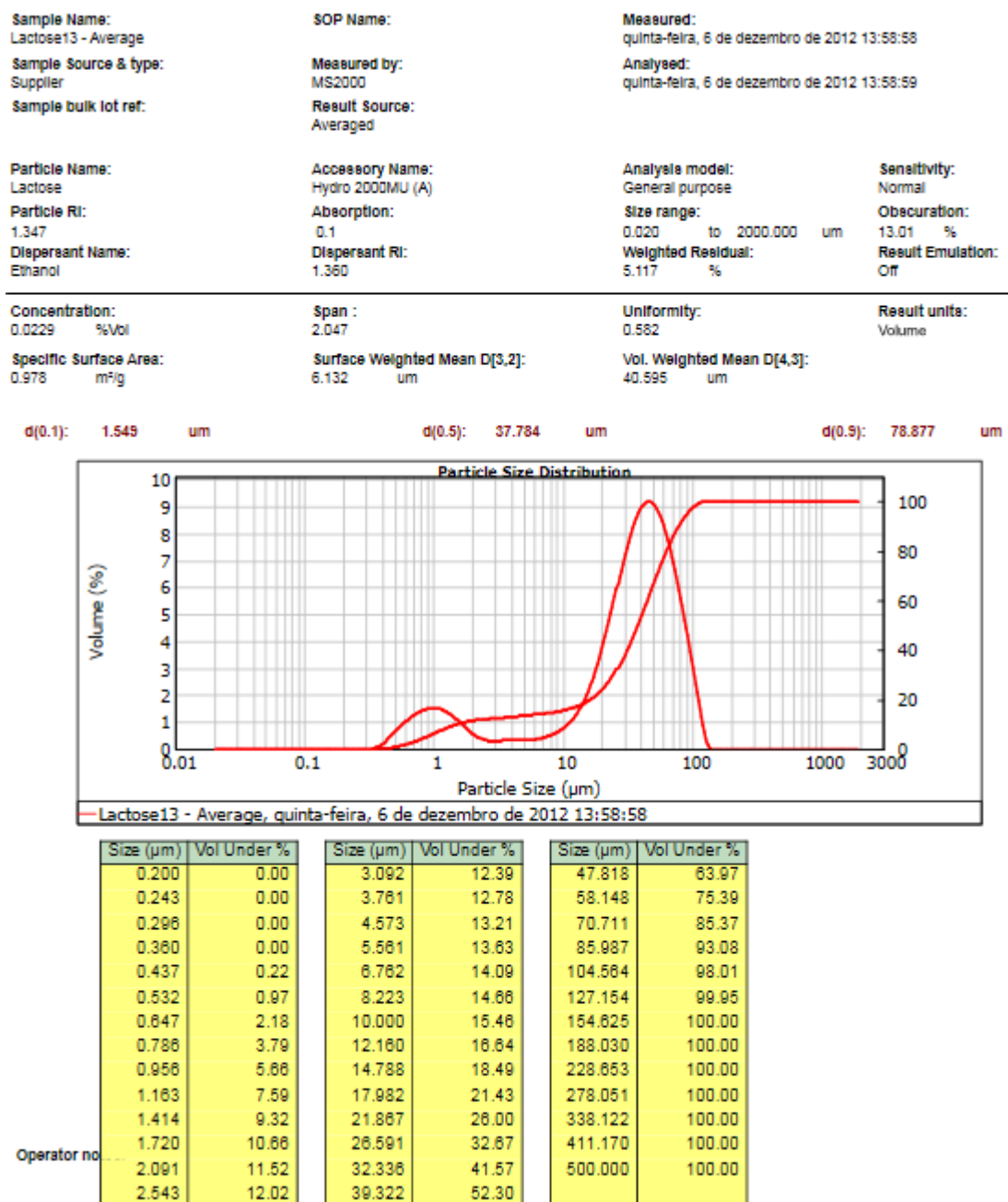


Figura C.13 – Análise dos cristais do experimento 13 do PCC com semeadura comercial.

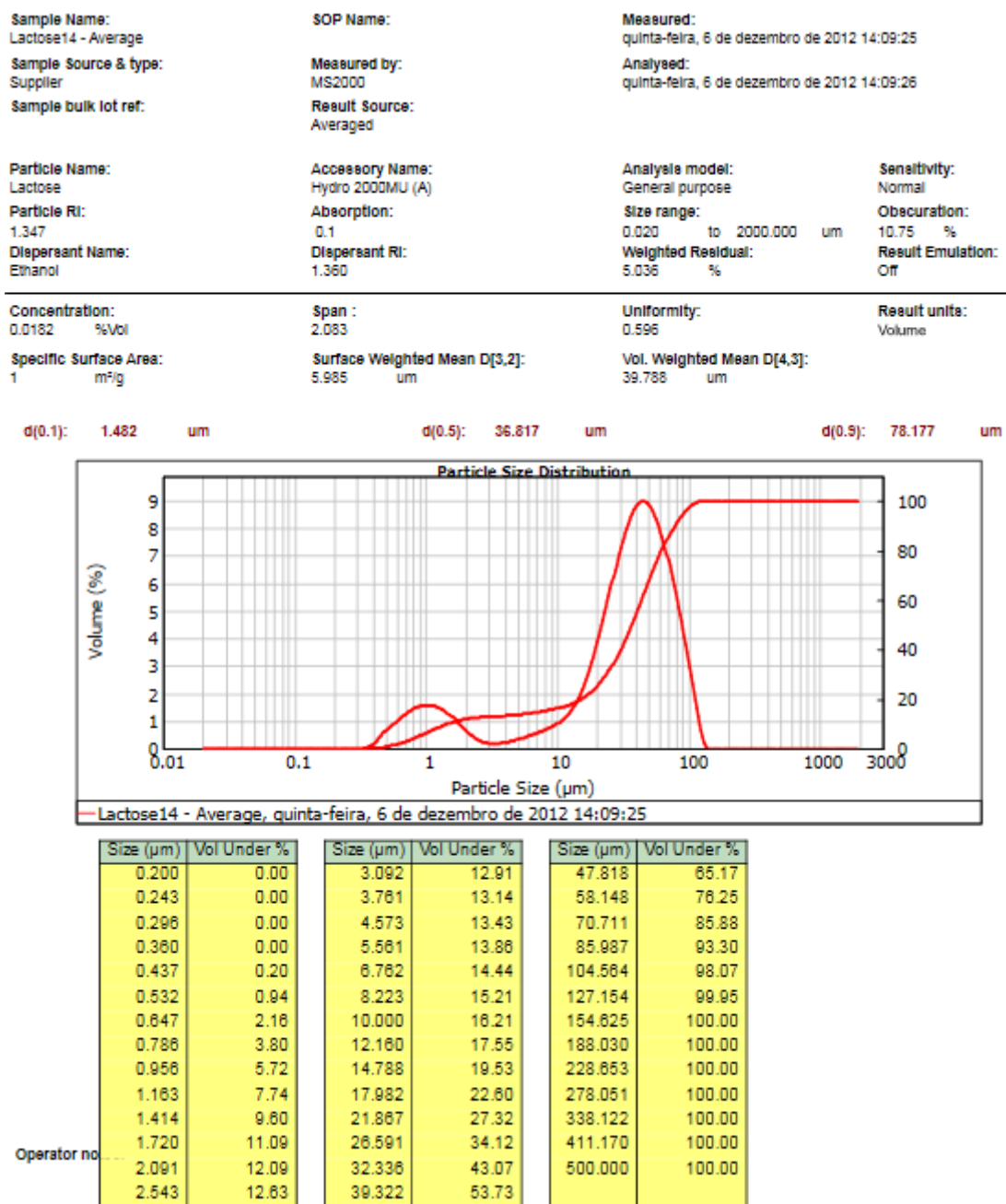


Figura C.14 – Análise dos cristais do experimento 14 do PCC com semeadura comercial.

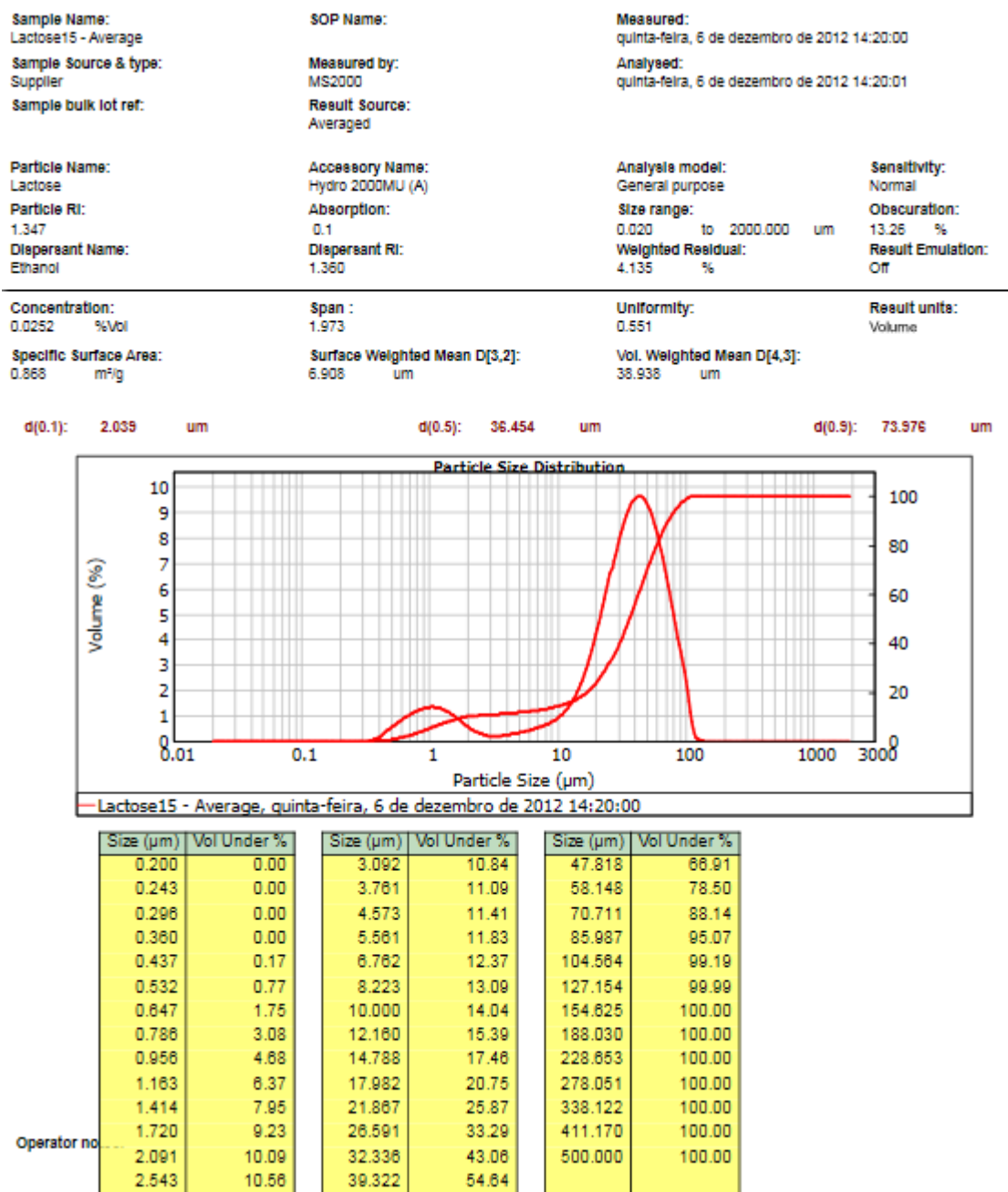


Figura C.15 – Análise dos cristais do experimento 15 do PCC com semeadura comercial.

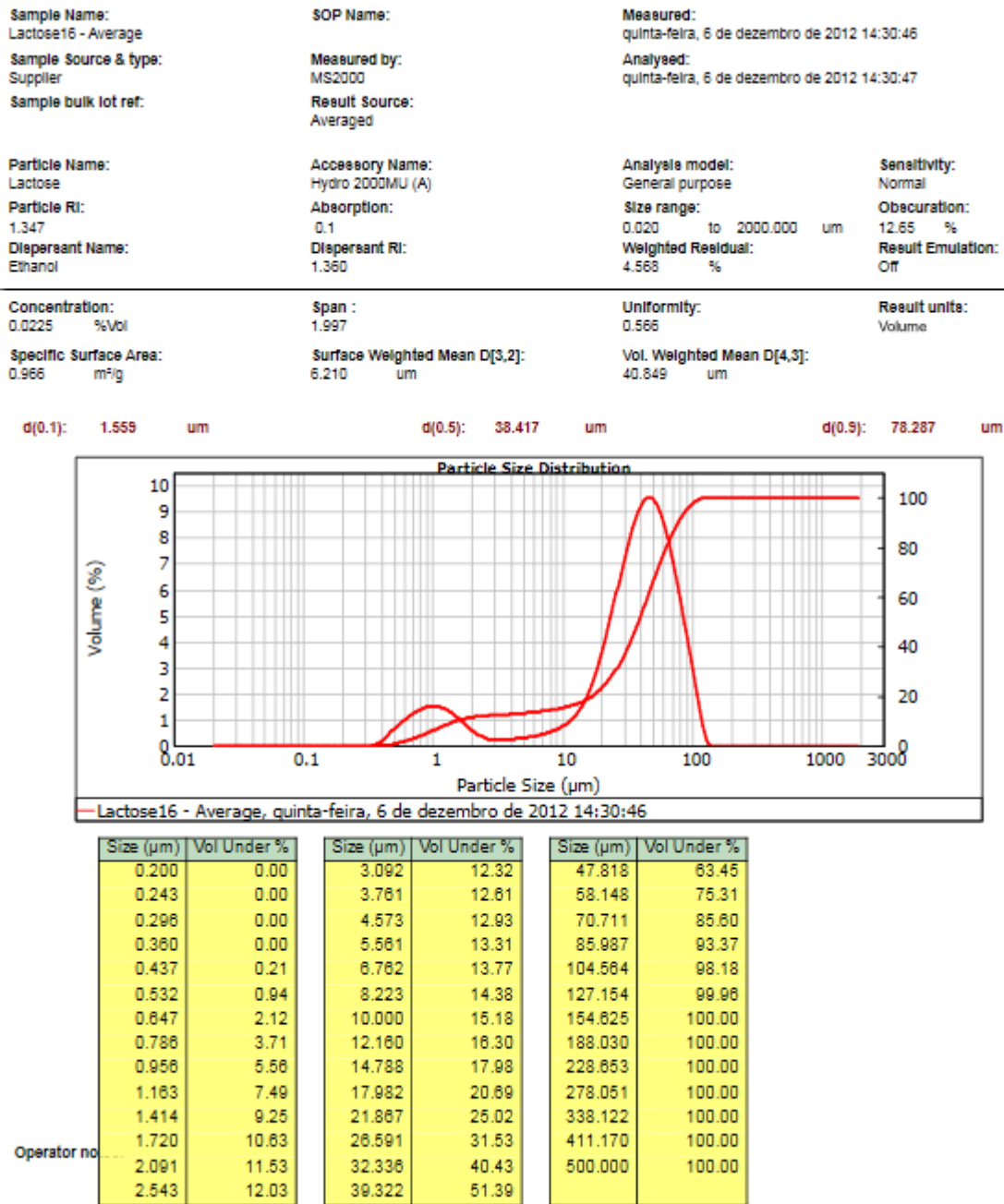


Figura C.16 – Análise dos cristais do experimento 16 do PCC com semeadura comercial.

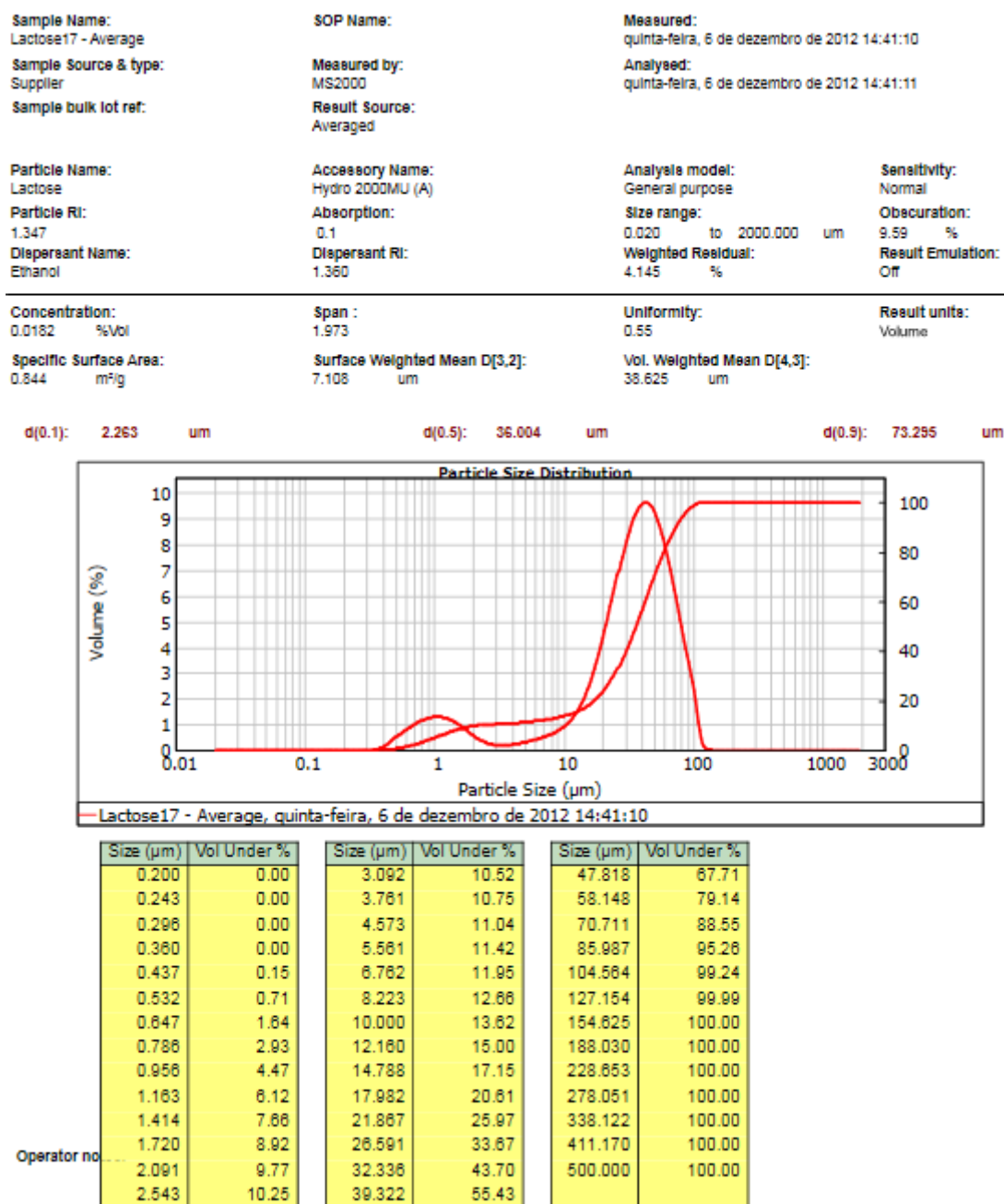


Figura C.17 – Análise dos cristais do experimento 17 do PCC com semeadura comercial.

A análise granulométrica da semeadura utilizada nos experimentos foi expressa nas Figuras C.18 a C.22.

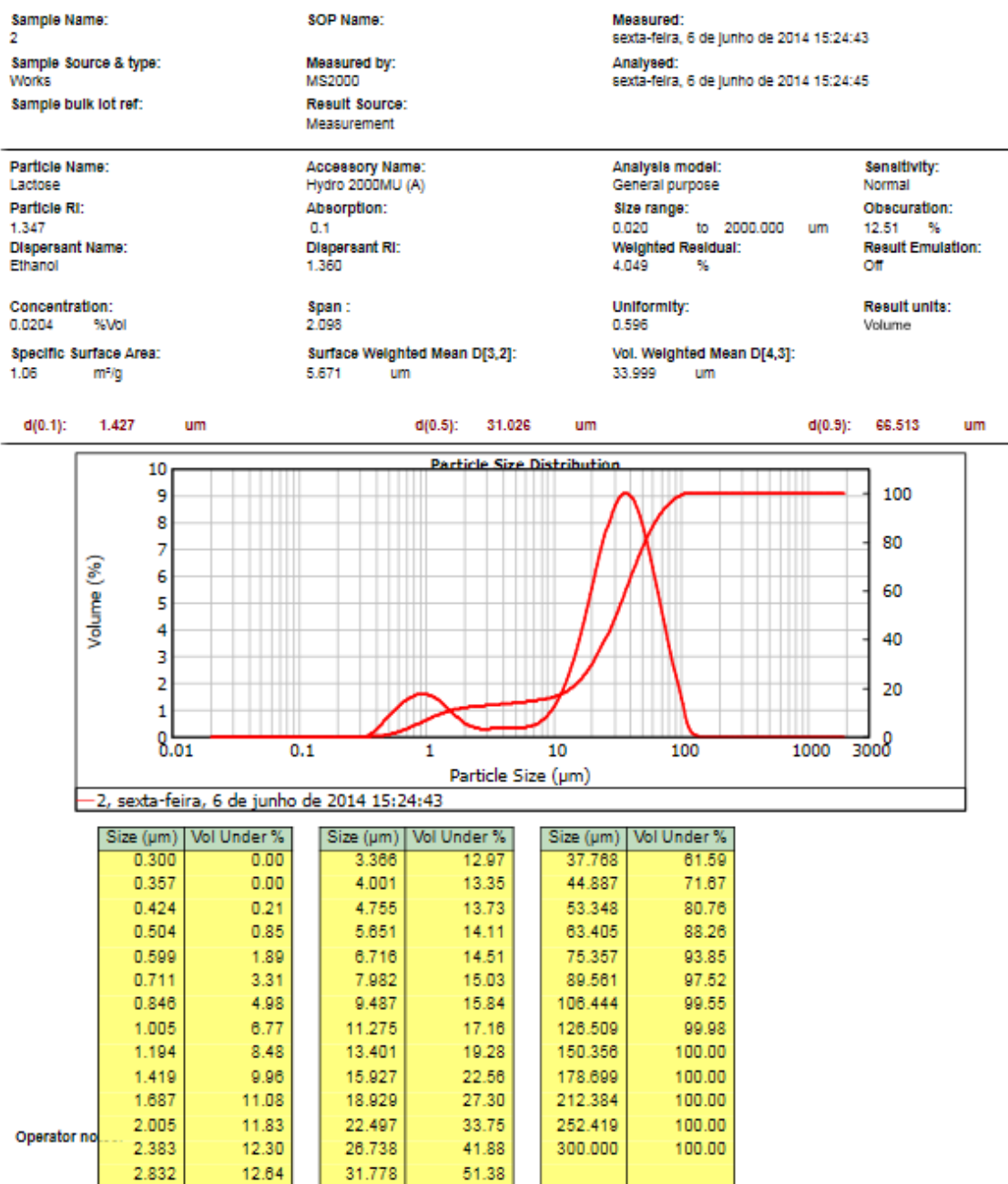


Figura C.18 – Análise dos cristais de semeadura utilizados no PCC com semeadura específica: Amostra 1.

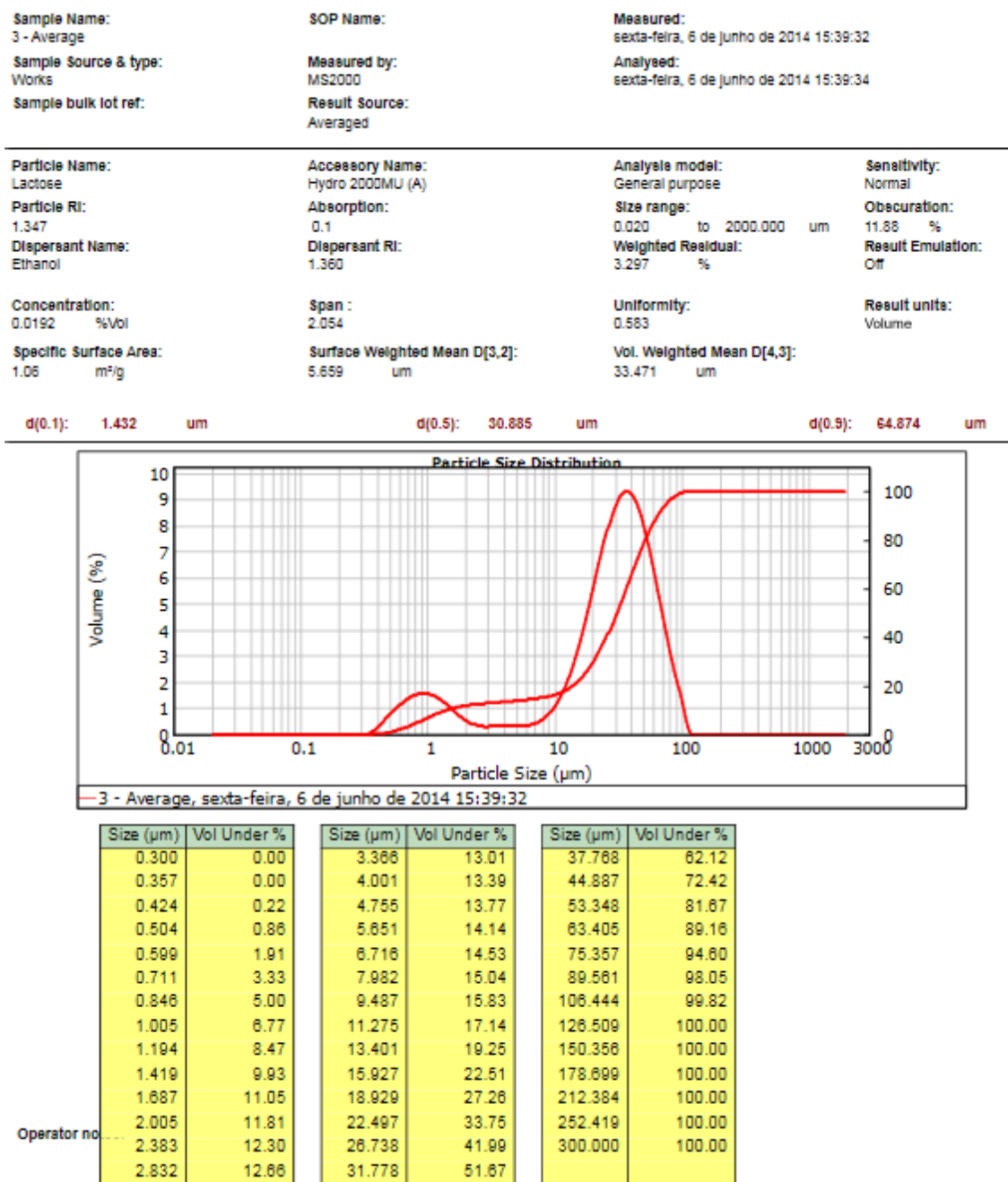


Figura C.19 – Análise dos cristais de semeadura utilizados no PCC com semeadura específica: Amostra 2.

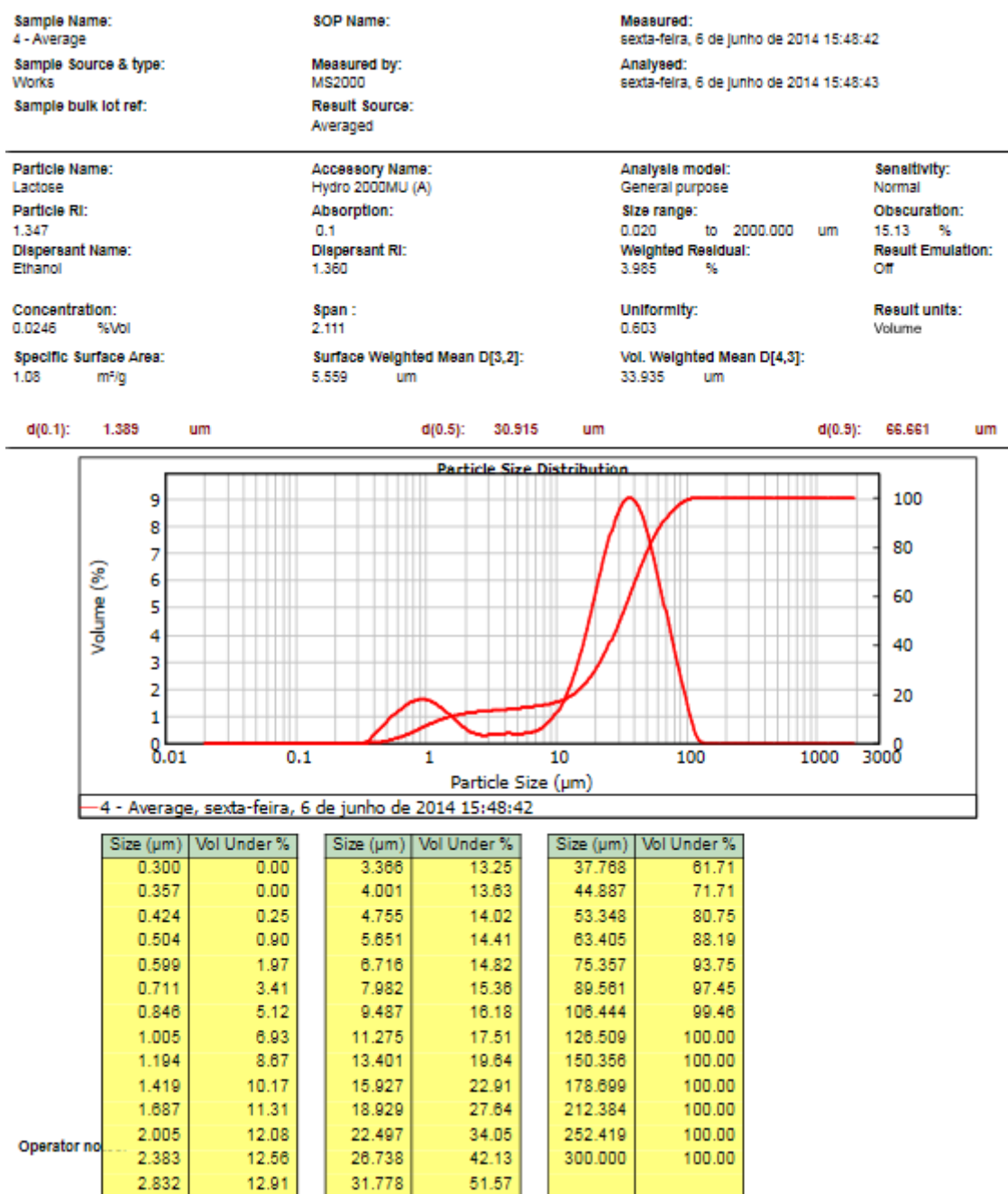


Figura C.20 – Análise dos cristais de sementeira utilizados no PCC com sementeira específica: Amostra 3.

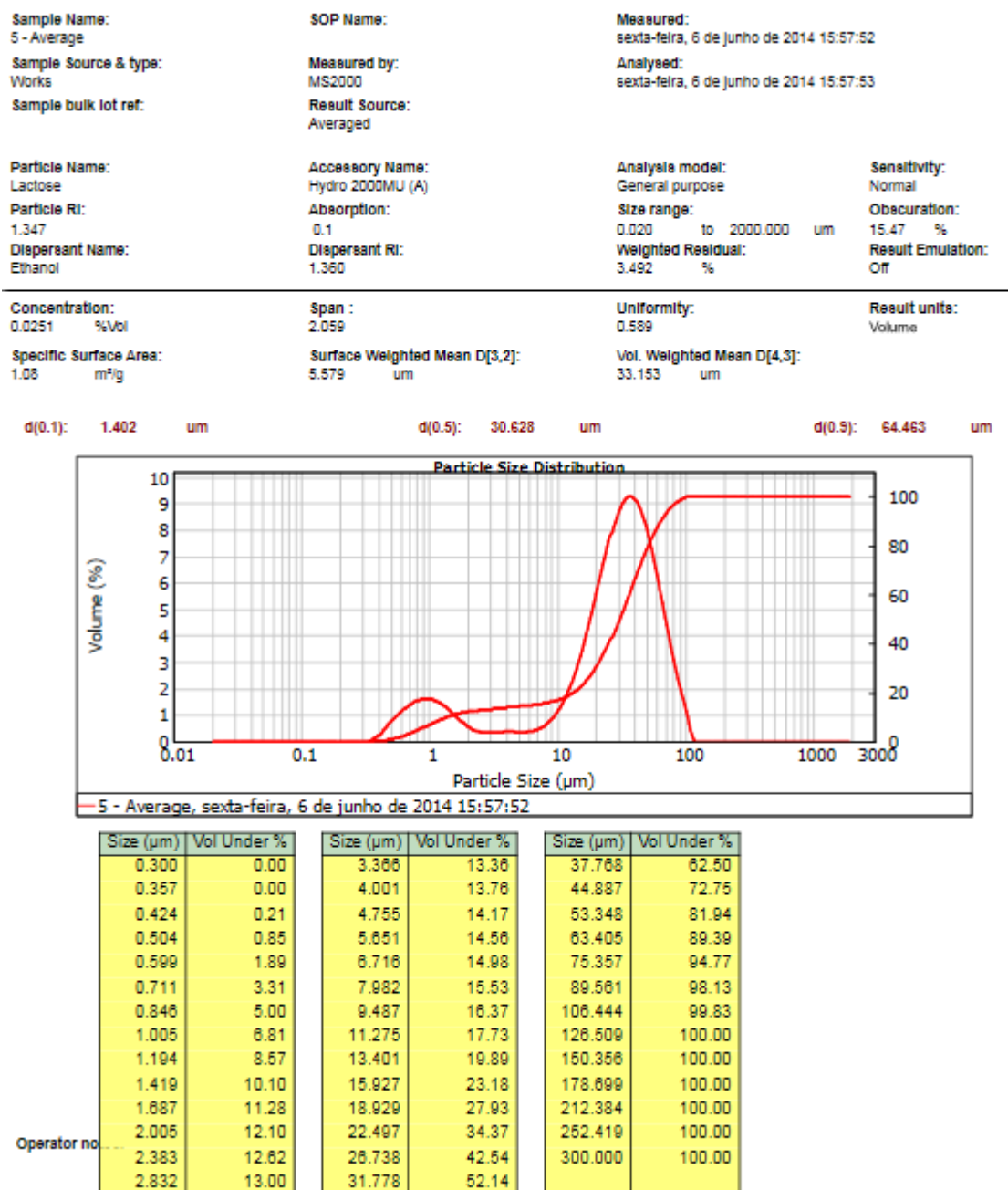


Figura C.21 – Análise dos cristais de semeadura utilizados no PCC com semeadura específica: Amostra 4.

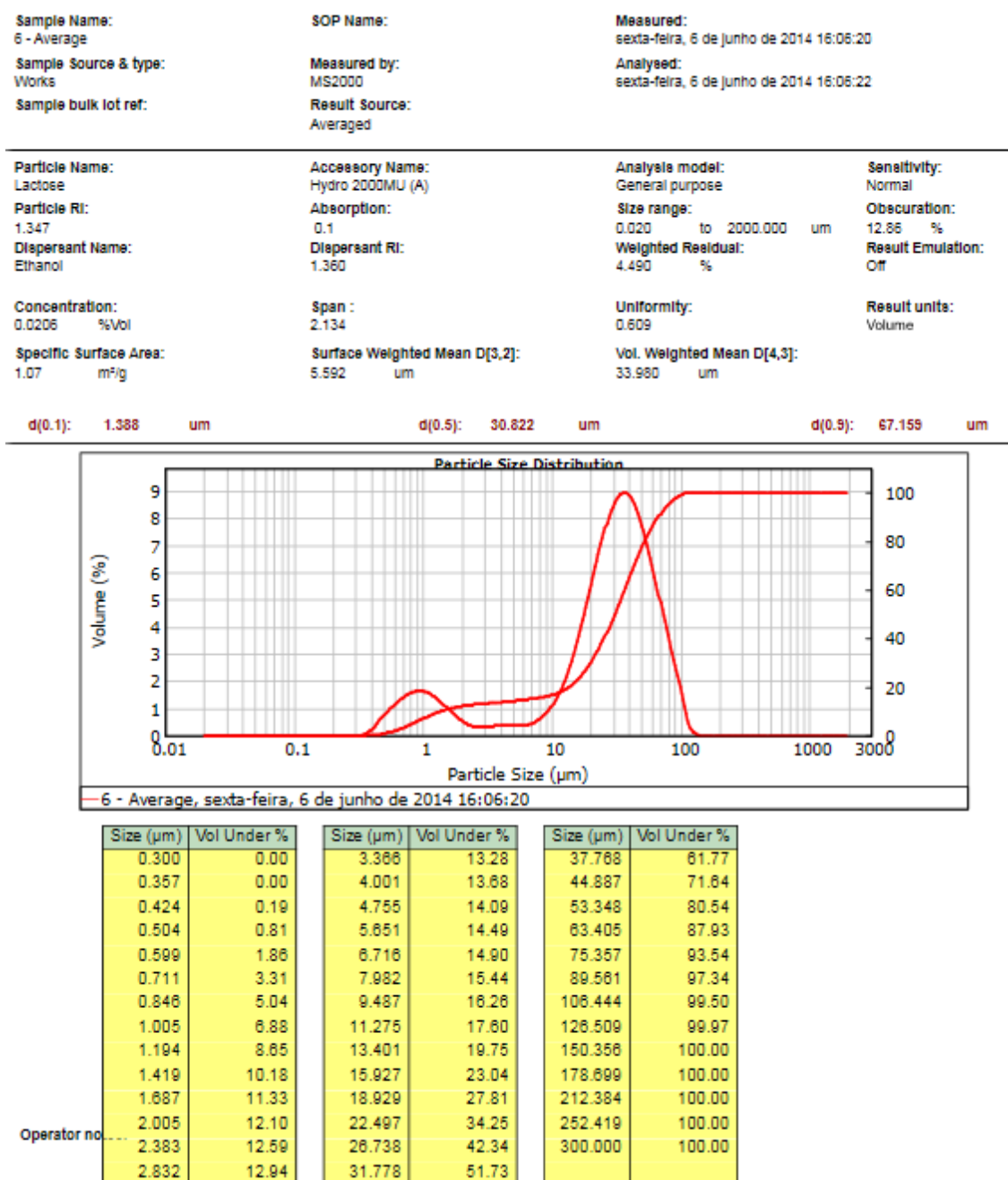


Figura C.22 – Análise dos cristais de semeadura utilizados no PCC com semeadura específica: Amostra 5.

As análises granulométricas dos produtos cristalinos realizados na condição otimizada do planejamento são apresentadas nas Figuras C.23 e B.24.

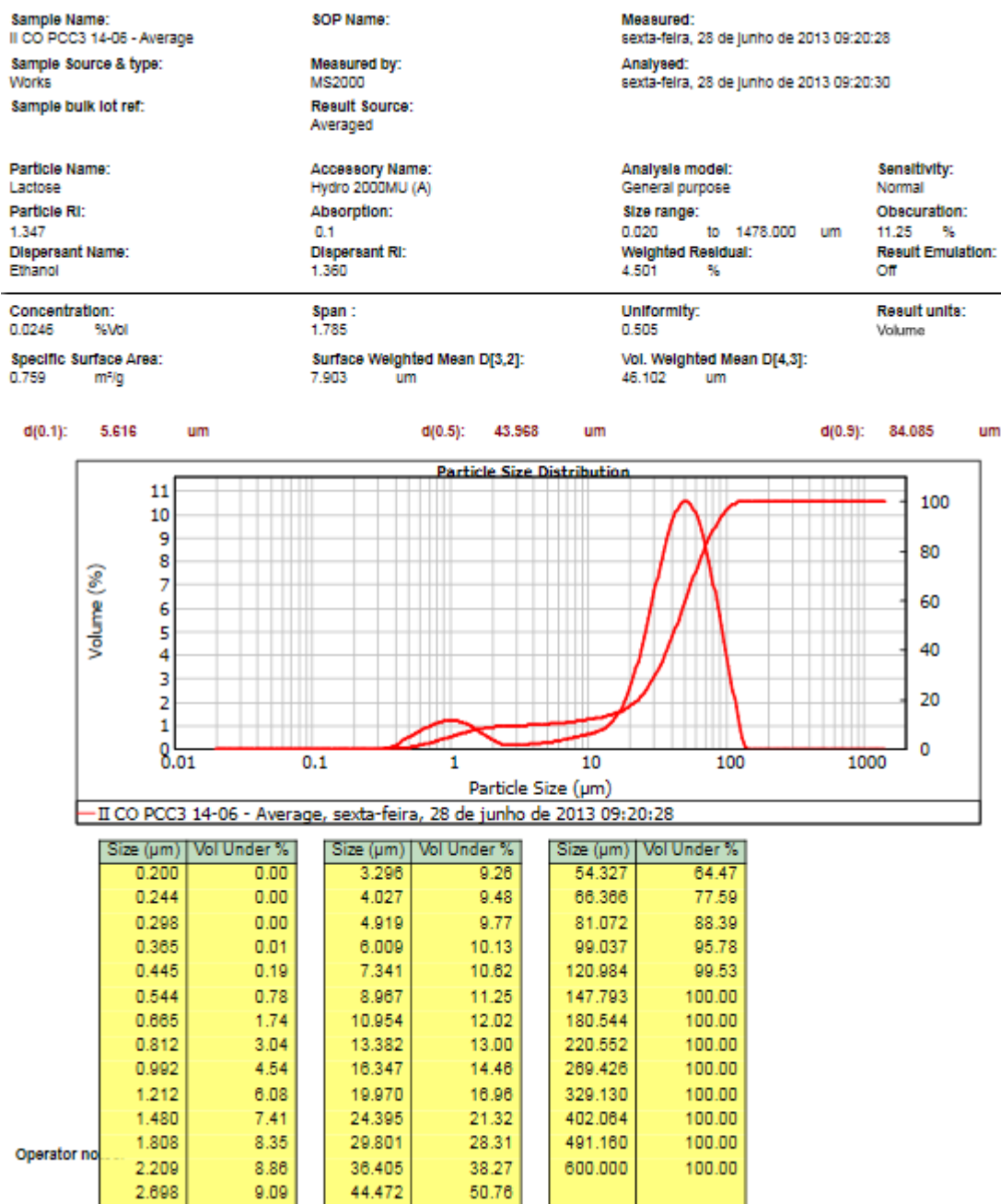


Figura C.23 – Análise dos cristais produzidos no teste 1 da condição otimizada do PCC com semeadura específica.

Sample Name:
II CO PCC3 17-06 - Average
Sample Source & type:
Works
Sample bulk lot ref:

SOP Name:
Measured by:
MS2000
Result Source:
Averaged

Measured:
sexta-feira, 28 de junho de 2013 09:46:13
Analysed:
sexta-feira, 28 de junho de 2013 09:46:14

Particle Name:
Lactose
Particle RI:
1.347
Dispersant Name:
Ethanol

Accessory Name:
Hydro 2000MU (A)
Absorption:
0.1
Dispersant RI:
1.360

Analysis model:
General purpose
Size range:
0.020 to 1478.000 um
Weighted Residual:
3.260 %

Sensitivity:
Normal
Obscuration:
13.29 %
Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0303 %Vol

Span :
1.762

Uniformity:
0.502

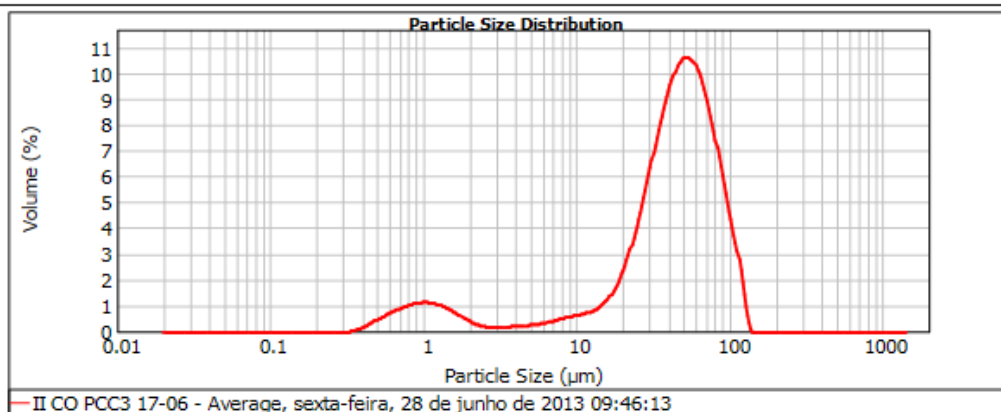
Result units:
Volume

Specific Surface Area:
0.73 m²/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:
8.214 um

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
47.675 um

d(0.1): 6.655 um d(0.5): 45.501 um d(0.9): 86.817 um



Size (µm)	Volume in %
0.200	0.00
0.244	0.00
0.298	0.01
0.365	0.19
0.446	0.57
0.544	0.91
0.665	1.21
0.812	

Size (µm)	Volume in %
0.812	1.41
0.992	1.44
1.212	1.27
1.480	0.93
1.808	0.53
2.209	0.26
2.698	0.18
3.296	

Size (µm)	Volume in %
3.296	0.22
4.027	0.28
4.919	0.35
6.009	0.48
7.341	0.65
8.967	0.79
10.954	0.97
13.382	

Size (µm)	Volume in %
13.382	1.35
16.347	2.27
19.970	3.97
24.395	6.90
29.801	9.50
36.405	12.21
44.472	13.73
54.327	

Size (µm)	Volume in %
54.327	13.41
66.366	11.26
81.072	7.95
99.037	4.52
120.964	0.65
147.793	0.00
180.544	0.00
220.552	0.00

Size (µm)	Volume in %
220.552	0.00
269.426	0.00
329.130	0.00
402.064	0.00
491.160	0.00
600.000	0.00

Figura C.24 – Análise dos cristais produzidos no teste 2 da condição otimizada do PCC com semeadura específica.

APÊNDICE D

TAXA DE RESFRIAMENTO PARA PREPARO DA SEMEADURA ESPECÍFICA

No Apêndice D está discriminada a taxa de resfriamento utilizada no preparo das sementes da cristalização de lactose em leite vibrado com sementeira específica.

A Figura D.1 apresenta as medidas de temperatura obtidas em um intervalo de 24 h, que correspondeu ao tempo de preparo das sementes.

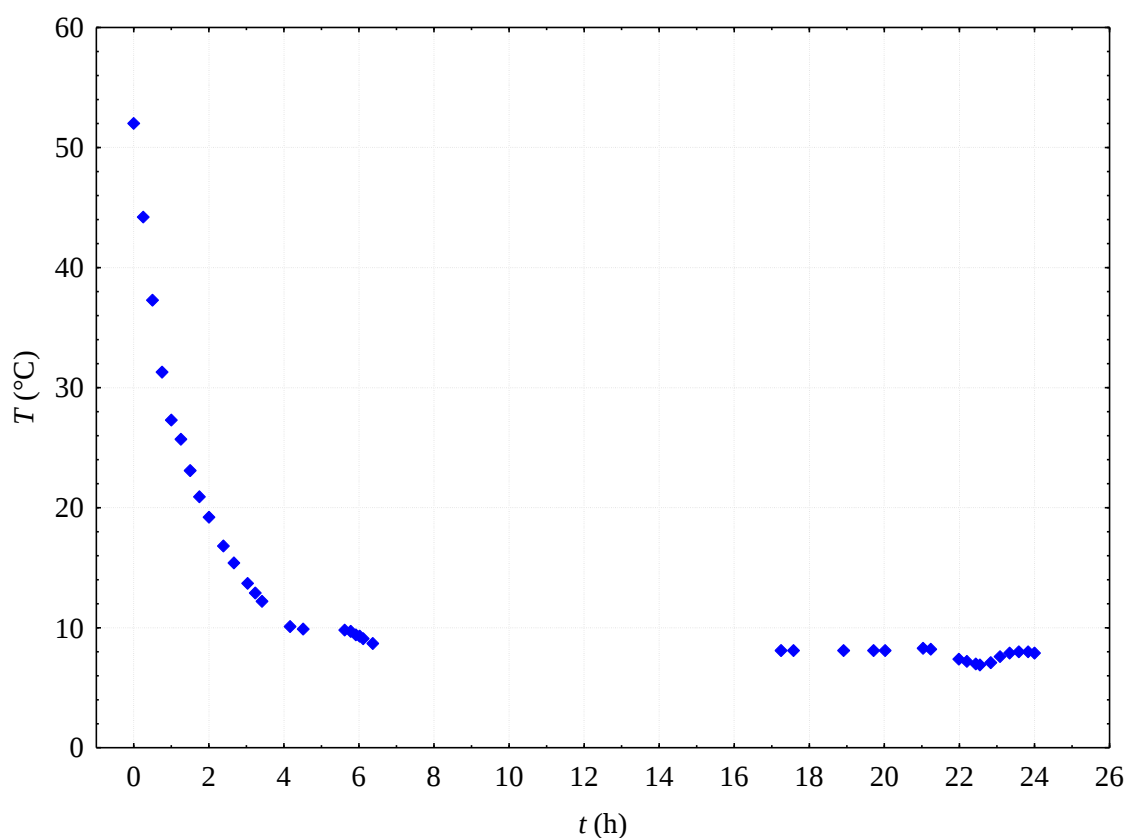


Figura D.1 – Medições de temperatura obtidas durante o processo de resfriamento da solução para preparo da sementeira específica.

Nota-se através da Figura D.1 que após um período de 6 h, houve estabilidade da temperatura da solução em 7°C, medida através de um termopar marca FullGage Controls, modelo TIC17RTG, devidamente calibrado.

APÊNDICE E

CALIBRAÇÃO DO TERMOPAR

Com o objetivo de determinar a equação de calibração para o termopar usado no processo de cristalização, utilizando o termômetro padrão do laboratório de cristalização, foi montado um aparato que consistiu em colocar $1,1 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ de água destilada e deionizada em um banho termostatzado da marca Tecnal, TE-184.

O termopar da marca FullGage Controls, modelo TIC17RTG, com resolução de $0,1^\circ\text{C}$, e o termômetro da Incoterm, modelo 5097 (padrão) escala, de -10 a $+100^\circ\text{C}$ com variação decimal de $0,1^\circ\text{C}$, do laboratório de cristalização, foram introduzidos em uma extensão de $4,0 \text{ cm}$ no interior da água presente no banho termostatzado. O banho teve seu volume útil completado com água a fim de que a transmissão de calor entre o líquido de recirculação (água) e os termopares ocorresse. Após ajuste do *set point* do banho, esperou-se a estabilização da temperatura para iniciar a obtenção dos dados que são apresentados nas Tabelas E.1 a E.9.

Para a construção das curvas de calibração foram utilizadas nove temperaturas diferentes com uma variação de $10,0^\circ\text{C}$ e para cada temperatura foram tomados 03 pontos. Foram anotadas as temperaturas no processo de aquecimento do banho termostatzado. As médias, destes pontos foram obtidas e, então, fez-se a regressão linear das nove temperaturas médias sendo as variáveis, termômetro de mercúrio (padrão) e termopar.

Nas Tabelas a seguir, podem-se observar as seguintes grandezas:

t : tempo da leitura (min);

T_{tp} : temperatura do banho ($^\circ\text{C}$);

$T_{\text{termômetro}}$: temperatura registrada no termômetro de mercúrio padrão ($^\circ\text{C}$);

T_{termopar} : temperatura do termopar FullGage Controls ($^\circ\text{C}$);

Tabela E.1 – Dados para a temperatura de $10,0^\circ\text{C}$.

t (min)	T_{tp} ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{termômetro}}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{termopar} ($^\circ\text{C}$)
0	10,0	9,7	9,4
3	9,9	9,8	9,3
6	10,2	10,0	9,5
Média	10,0	9,8	9,4
Desvio Padrão	0,2	0,2	0,1

Tabela E.2 – Dados para a temperatura de 20,0°C .

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	20,6	20,4	20,0
3	21,0	20,7	20,3
6	21,0	20,7	20,3
Média	20,9	20,6	20,2
Desvio Padrão	0,2	0,2	0,2

Tabela E.3 – Dados para a temperatura de 30,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	30,9	30,5	30,1
3	30,9	30,5	30,2
6	30,9	30,5	30,2
Média	30,9	30,5	30,2
Desvio Padrão	0,0	0,0	0,1

Tabela E.4 – Dados para a temperatura de 40,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	40,7	40,2	40,1
3	40,5	40,1	40,0
6	40,7	40,1	39,9
Média	40,6	40,1	40,0
Desvio Padrão	0,1	0,1	0,1

Tabela E.5 – Dados para a temperatura de 50,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	50,3	49,9	50,0
3	50,3	49,8	49,7
6	50,2	49,7	49,7
Média	50,3	49,8	49,8
Desvio Padrão	0,1	0,1	0,2

Tabela E.6 – Dados para a temperatura de 60,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	60,5	59,9	59,9
3	60,4	59,7	59,8
6	60,2	59,6	59,6
Média	60,4	59,7	59,8
Desvio Padrão	0,2	0,2	0,2

Tabela E.7 – Dados para a temperatura de 70,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	70,3	69,5	68,6
3	70,4	69,5	68,7
6	70,1	69,3	68,4
Média	70,3	69,4	68,6
Desvio Padrão	0,2	0,1	0,2

Tabela E.8 – Dados para a temperatura de 80,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	80,6	79,4	78,5
3	80,4	79,2	78,2
6	80,1	79,0	78,1
Média	80,4	79,2	78,3
Desvio Padrão	0,3	0,2	0,2

Tabela E.9 – Dados para a temperatura de 90,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{termopar}$ (°C)
0	90,2	89,0	87,5
3	90,2	89,0	87,5
6	90,2	88,9	87,5
Média	90,2	89,0	87,5
Desvio Padrão	0,0	0,1	0,0

A Tabela E.10 apresenta os valores médios de temperatura obtidos após a coleta de dados experimentais para obter as equações de calibração dos termopares

Tabela E.10 – Médias dos dados para a equação de calibração.

$\bar{T}_{termômetro}$ (°C)	$\bar{T}_{termopar}$ (°C)
9,8	9,4
20,6	20,2
30,5	30,2
40,1	40,0
49,8	49,8
59,7	59,8
69,4	68,6
79,2	78,3
89,0	87,5

A Figura E.1 apresenta a curva de calibração do termopar utilizado nos ensaios de cristalização.

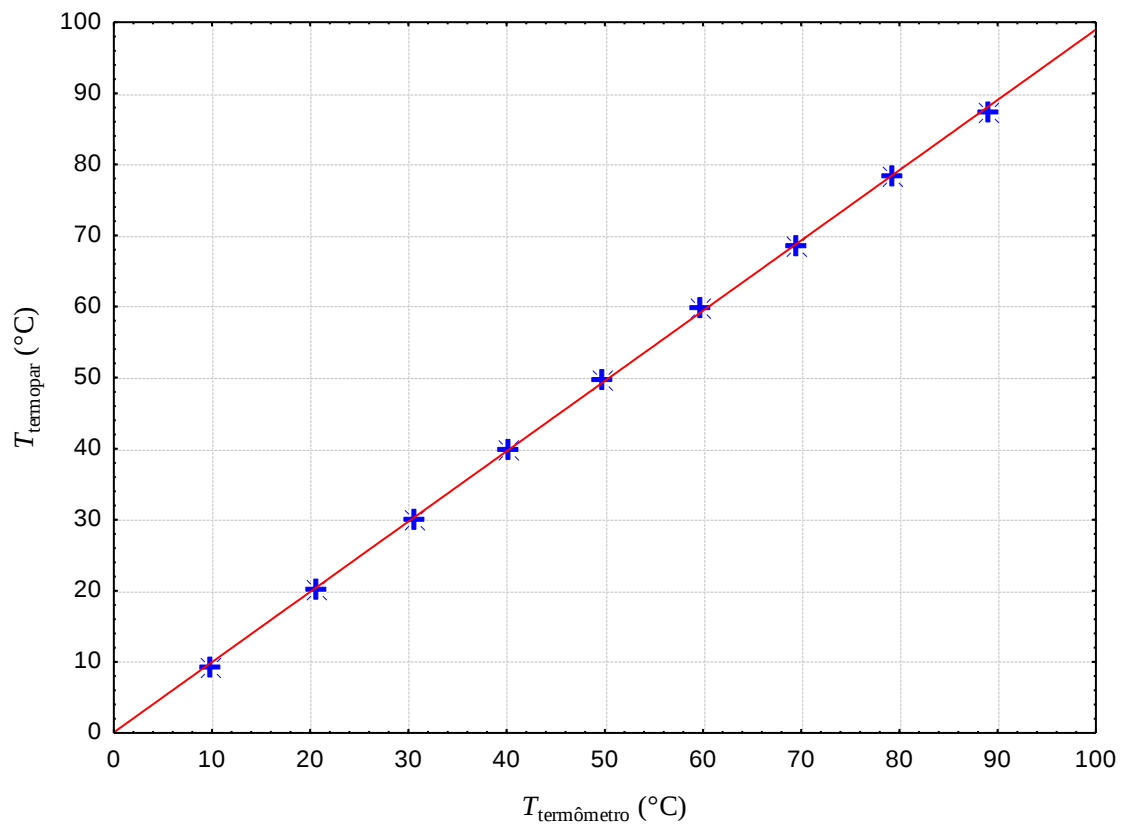


Figura E.1 – Gráfico da temperatura do termopar em função da temperatura do termômetro.

A Equação (E.1) apresenta a curva de calibração do termopar. No ajuste dos dados experimentais, obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9998.

$$T_{\text{termopar}} = 0,9887T_{\text{termometro}} + 0,085 \quad (\text{E.1})$$

sendo:

T_{termopar} a temperatura do termopar ($^{\circ}\text{C}$);

$T_{\text{termômetro}}$ a temperatura lida no termômetro de mercúrio da Incoterm ($^{\circ}\text{C}$).

APÊNDICE F

CAPTURAS DOS CRISTAIS PRODUZIDOS NA OPERAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DE LACTOSE EM LEITO VIBRADO EM SORO CONCENTRADO

No Apêndice F foram apresentadas capturas, realizadas com microscópio ótico Nikon Eclipse, modelo E200 e câmera Moticom, modelo 1000 1.3MPixel, dos cristais produzidos nos processos de cristalização de lactose em leite vibrado e fase densa a partir de solução concentrada e purificada de soro de queijo. Foram realizadas capturas dos cristais dos pontos de amostragem central e inferior.

A Figura F.1 apresenta capturas realizadas de amostras de cristais recolhidos nos testes com amostragem na porção central do cristalizador.

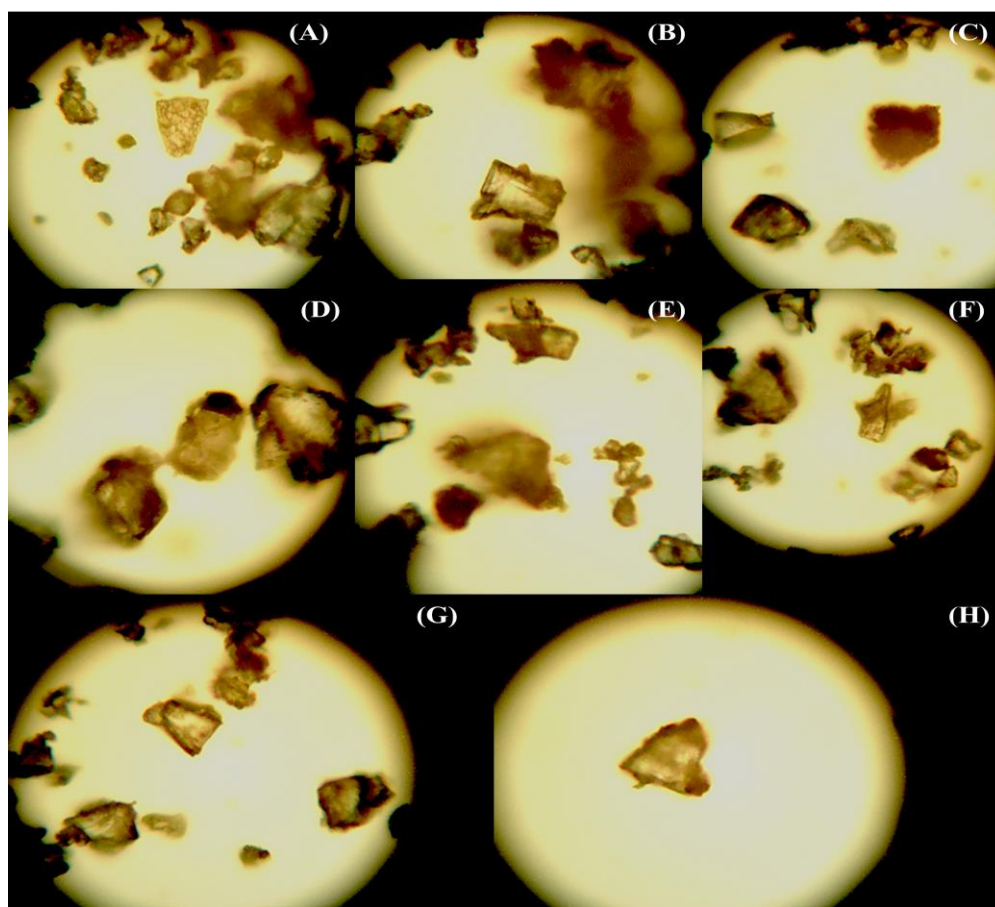


Figura F.1 – Capturas realizadas para os produtos cristalinos com amostragem no ponto central.

Através da Figura F.1 verifica-se a predominância de cristais piramidais, trapezoidais e triangulares, sendo esses cristais com estrutura bem definida, apesar da presença de alongações superficiais, que remetem a quebra para a formação de finos por nucleação secundária.

Capturas realizadas de amostras de cristais recolhidos nos testes com amostragem na porção inferior do cristalizador são apresentadas na Figura F.2.

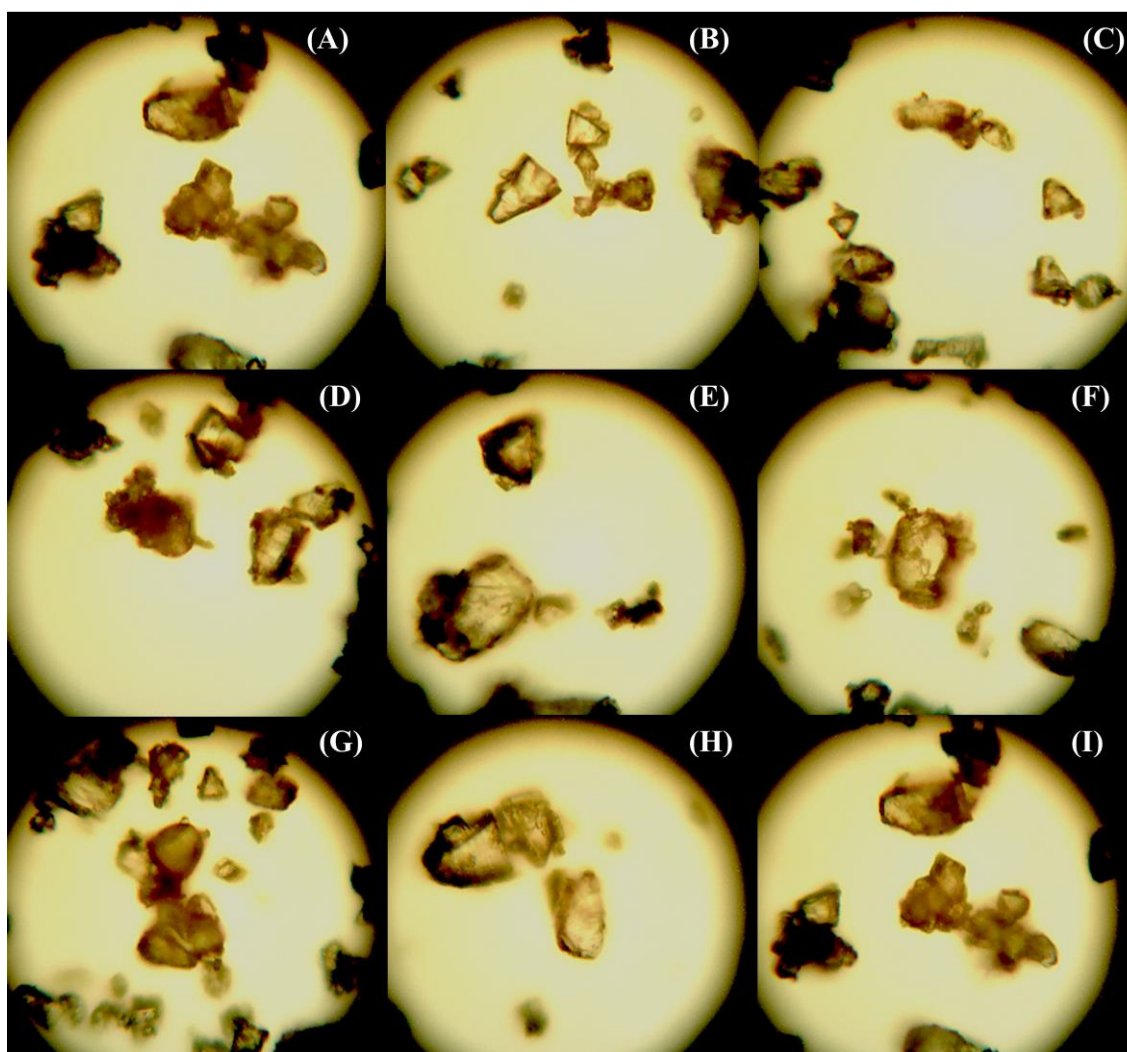


Figura F.2 - Capturas realizadas para os produtos cristalinos com amostragem no ponto inferior.

A Figura F.2 apresenta cristais com estruturas bem definidas, também com presença de finos, e com superfícies com menor quantidade de microestruturas aderidas, possivelmente um benefício causado pela lavagem com álcool etílico 75 °GL.

APÊNDICE G

TESTES DE PUREZA UTILIZANDO HPLC

No Apêndice F foram apresentados os cromatogramas de componentes e produtos relacionados ao estudo, obtidos através do método de cromatografia líquida (HPLC) utilizando cromatógrafo marca Shimadzu modelo LC-20A Prominence, coluna SUPELCOGEL C-610H. Empregou-se como fase móvel ácido fosfórico (0,1%), operou-se com fluxo de 0,5 mL/min, temperatura do forno 32°C e volume de injeção de 20 µL.

Inicialmente foram realizadas injeções com amostras padrão de lactose a diferentes concentrações, em duplicata, com o intuito de estimar uma curva padrão para a lactose, utilizando esta coluna. A A Tabela G.1 apresenta os dados obtidos nas análises.

Tabela G.1 – Dados das injeções das amostras padrão de lactose.

Padrão	Tempo	Área	Altura	Concentração	Conc. Padrão	Desvio (%)
Lactose 0,5 g/L	11,401	169879	7964	0,5	0,5	0
Lactose 0,5 g/L	11,401	169678	7953	0,5	0,5	0
Lactose 2,5 g/L	11,403	853940	39617	2,51	2,5	0,4
Lactose 2,5 g/L	11,402	851161	39491	2,5	2,5	0
Lactose 5 g/L	11,402	1706272	79035	5,01	5,01	0
Lactose 5 g/L	11,397	1711708	79211	5,03	5,01	0,4
Lactose 7,5 g/L	11,402	2550941	118401	7,49	7,51	-0,27
Lactose 7,5 g/L	11,407	2554136	119063	7,5	7,51	-0,13
Lactose 10 g/L	11,413	3412824	159283	10,02	10,01	0,1
Lactose 10 g/L	11,409	3412394	159024	10,02	10,01	0,1
Média	11,404	1739293	80904	5,11		0,23
%RSD	0,041	70,21761	70,37564	70,18868		61,55137
Máximo	11,413	3412824	159283	10,02		0,4
Mínimo	11,397	169678	7953	0,5		0,1
Desvio Padrão	0,0046	1221290	56936,85	3,585238		0,14362

Através dos dados obtidos nas injeções dos padrões, foi realizado um ajuste linear que resultou na Equação G.1, que obteve coeficiente de correlação quadrático (r^2) de 0,999993.

$$C = 2,935502.10^{-6}.A + 4,206517.10^{-4} \quad (G.1)$$

sendo C a concentração de lactose medida e A a área do pico do cromatograma.

Os cromatogramas das análises realizadas para as amostras representativas do estudo, quanto à lactose, são apresentadas nas Figuras G.1 a G.10.



Figura G.1 – Cromatograma da injeção de soro in natura diluição 1:10.

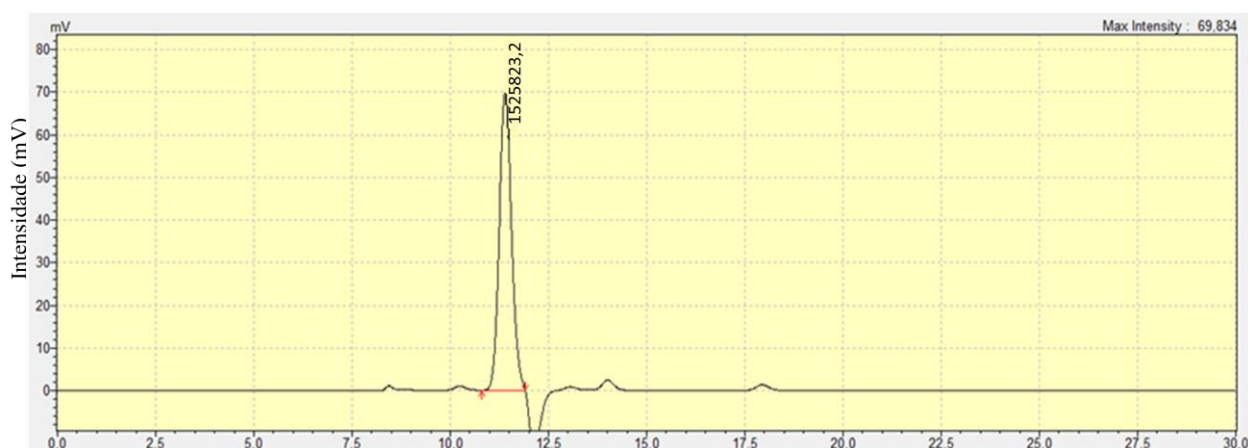


Figura G.2 – Cromatograma da injeção de soro in natura diluição 1:10.

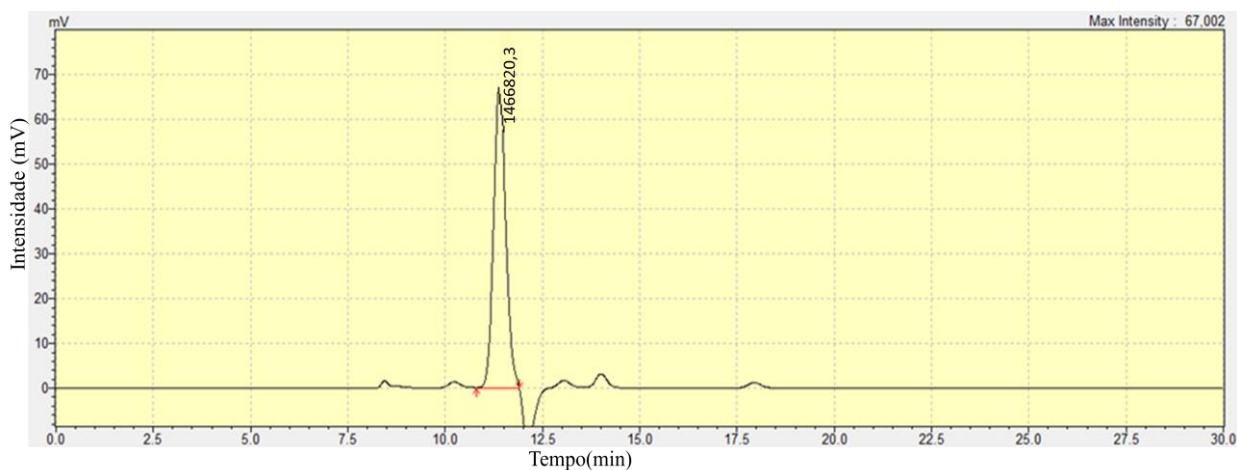


Figura G.3 – Cromatograma da injeção de soro purificado diluição 1:10.

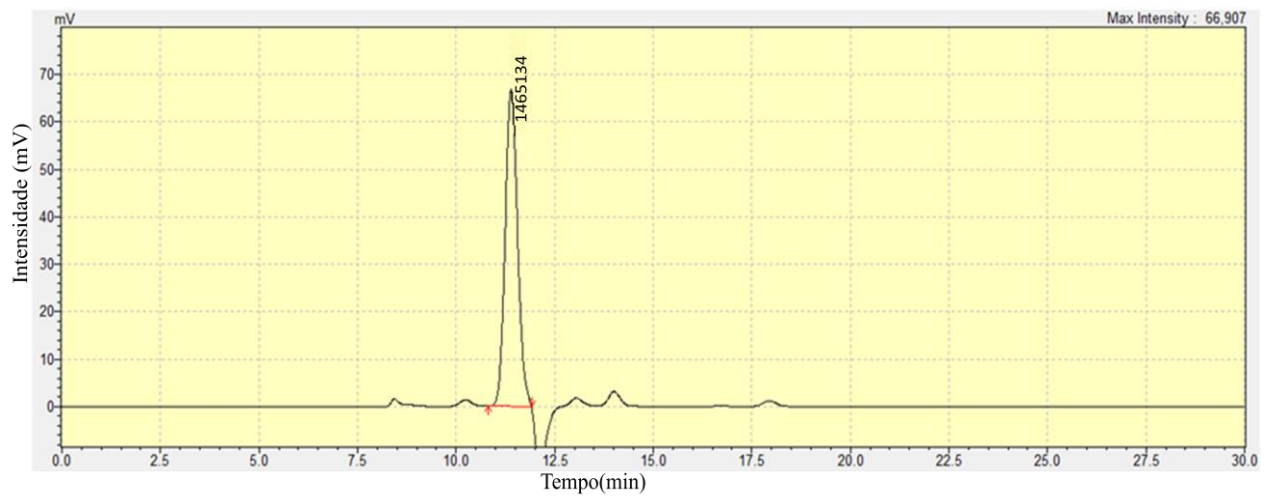


Figura G.4 – Cromatograma da injeção de soro purificado diluição 1:10.

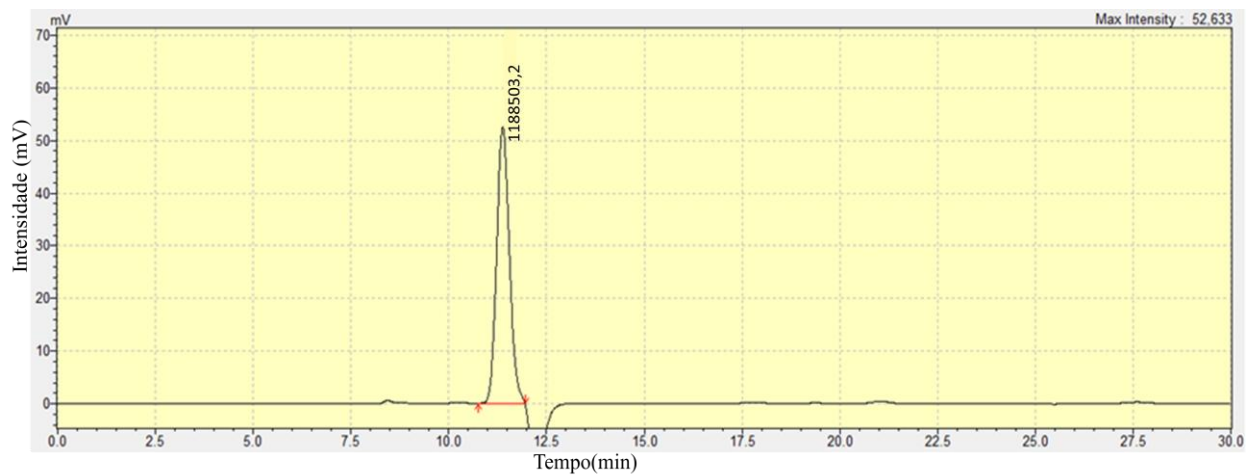


Figura G.5 – Cromatograma da injeção de soro em pó (amostra 0,5 g L teórica⁻¹).

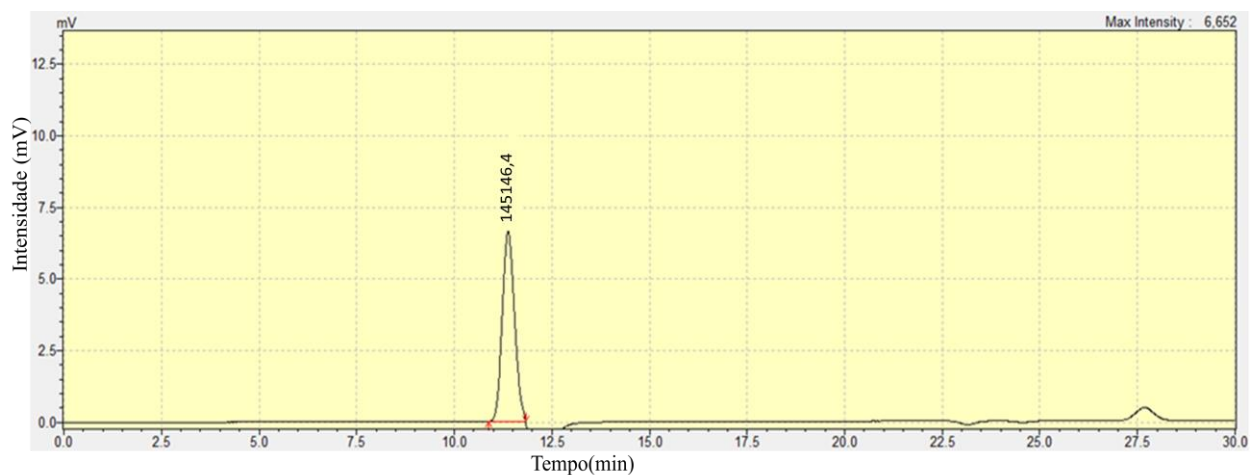


Figura G.6 – Cromatograma da injeção de lactose comercial (amostra 0,5 g L teórica⁻¹).

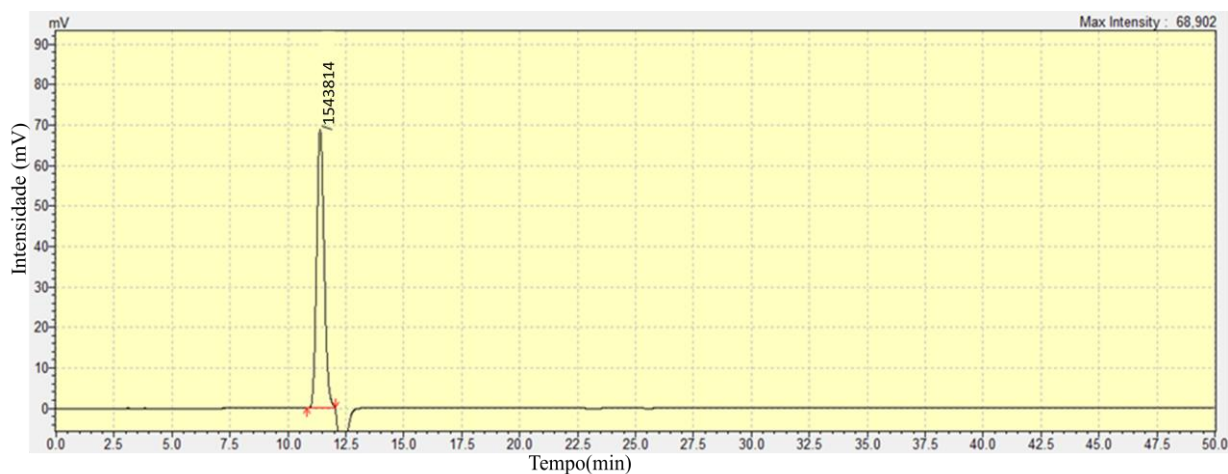


Figura G.7 – Cromatograma da injeção de cristais das sementes produzidas à 7°C (amostra 0,5 g L teórica⁻¹).

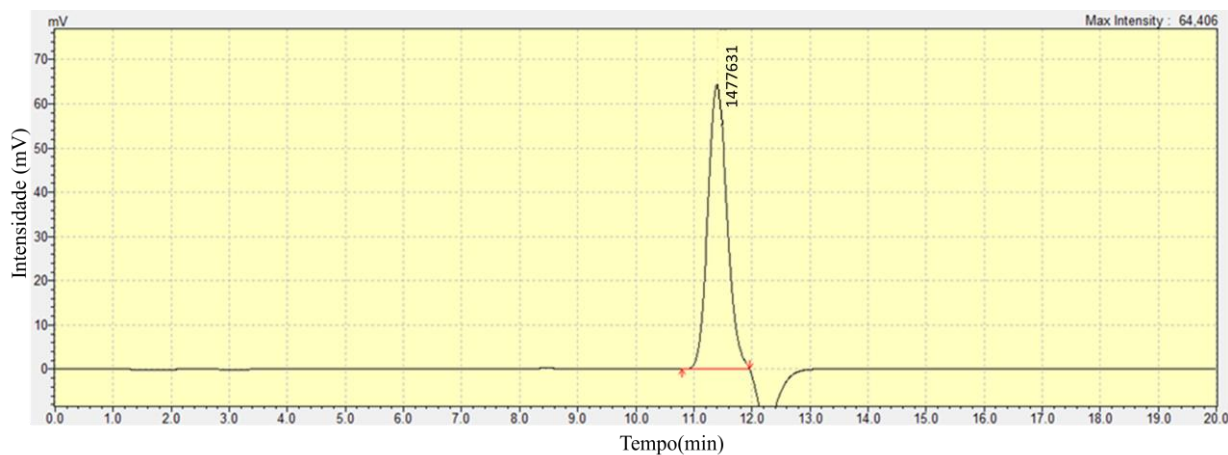


Figura G.8 – Cromatograma da injeção de cristais produtos da cristalização com soro e lavagem álcool etílico PA (amostra 0,5 g L teórica⁻¹).

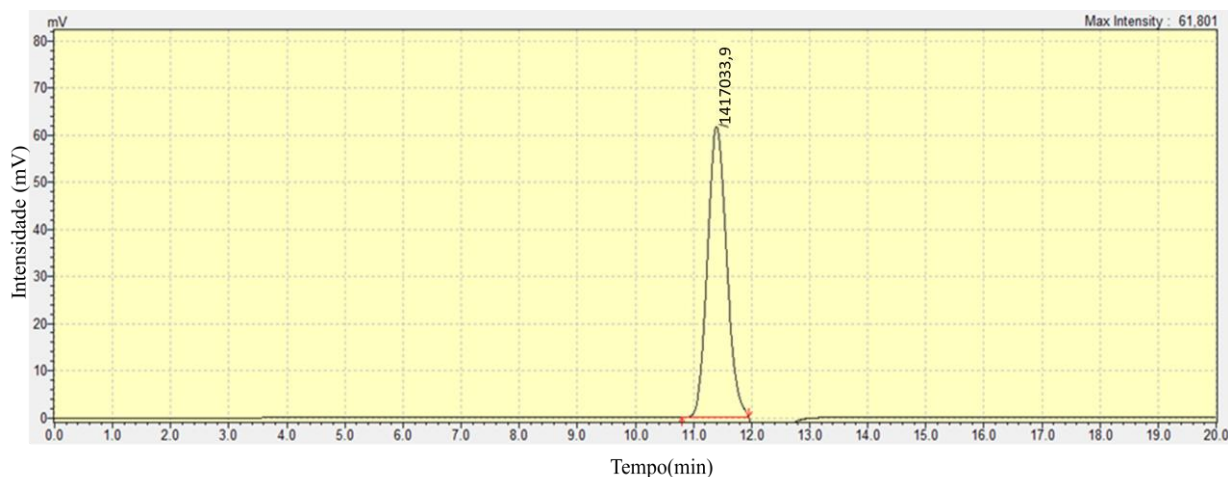


Figura G.9 – Cromatograma da injeção de cristais produtos da cristalização com soro e lavagem álcool etílico PA+75°GL (amostra 0,5 g L teórica⁻¹).

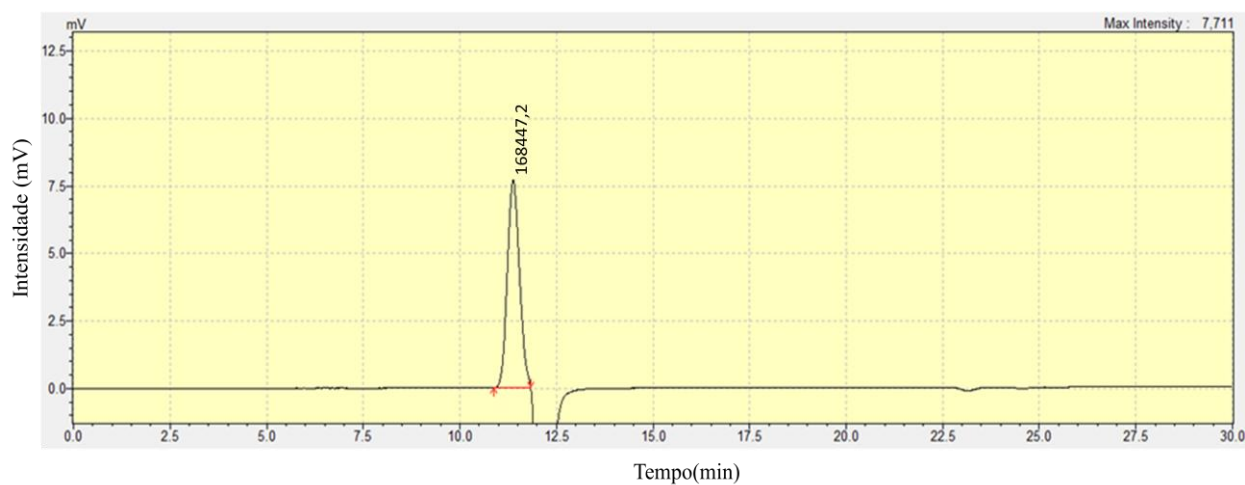


Figura G.10 – Cromatograma da injeção de lactose PA (amostra 0,5 g L teórica⁻¹).