

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DOS CRISTAIS DE SORO DE LEITE PERMEADO ATRAVÉS DA CRISTALIZAÇÃO

M. C. R. FALCOMER¹, G. A. TEIXEIRA^{1,2} e R. A. MALAGONI¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos
E-mail para contato: malagoni@feq.ufu.br

RESUMO – A cristalização é uma operação unitária de extrema importância no ramo da Engenharia Química por ser considerada uma técnica vantajosa para a produção de sólidos puros a partir de soluções impuras. Sua principal vantagem é proporcionar características desejáveis ao produto final, como pureza e uniformidade. O soro de leite permeado é o produto obtido através da remoção parcial da proteína do soro de leite. É produzido através de filtração por membranas, seguido de concentração por evaporação e posterior desidratação. No sentido de estudar a cinética de crescimento dos cristais utilizando este soro, foram realizados ensaios isotérmicos (50°C) em fase densa, utilizando-se sementes de lactose produzidas a 7°C. As variáveis de processo (adimensional de vibração, tempo de operação e grau de supersaturação) foram determinadas através da otimização em um planejamento composto central. As análises de tamanho dos cristais serão realizadas por meio do equipamento Malvern MasterSizer.

1. INTRODUÇÃO

O processo de cristalização pode ser dividido em três etapas. A primeira fase do fenômeno de cristalização é a geração da força motriz, conhecida como supersaturação, obtida pela evaporação do solvente ou resfriamento do sistema. A saturação de uma solução é alcançada quando nela está presente a máxima quantidade de soluto que aquela quantidade de solvente pode dissolver. Sendo assim, a supersaturação da solução é obtida quando se acrescenta qualquer quantidade de soluto superior à quantidade de saturação, sem que ocorra a precipitação do soluto em questão. A segunda etapa do processo de cristalização é a nucleação. Esta pode ocorrer de forma ocasional, resultado da associação aleatória de moléculas de soluto em razão do movimento caótico da solução. Neste estágio, o aglomerado de moléculas de soluto recebe o nome de embrião. Este núcleo é primordial no processo de formação de cristais e, deve possuir um arranjo estável de moléculas de soluto em uma estrutura uniforme e ordenada, para dar origem a um cristal com forma regular. O crescimento dos cristais é a última etapa do processo de cristalização. O aumento de tamanho das partículas (cristal) está relacionado com duas etapas, a etapa difusional em que o soluto migra da solução para a interface de uma camada de adsorção, e a etapa seguinte em que as moléculas se acoplam ao retículo cristalino, numa reação de primeira ordem (Finzer e Martins, 2011).

Segundo mostraram Thomson e Dahleh (1998), o estudo da vibração está relacionado com os

movimentos oscilatórios de corpos e as forças associadas a eles e qualquer corpo que possua massa e elasticidade é capaz de vibrar. Na natureza existem dois tipos de vibração: natural, que ocorre quando um sistema oscila sob a ação de suas próprias forças, ou seja, sem a atuação de forças externas, e a forçada. O sistema sob vibração natural vibra em uma de suas frequências naturais, nas quais, são propriedades de um sistema dinâmico estabelecido pela sua distribuição de massa e tenacidade. Já a vibração forçada exige uma excitação provocada por forças externas que levam o sistema a vibrar na mesma frequência da excitação.

Para obtenção de cristais de dimensões apreciáveis, não se deve utilizar agitação de alta intensidade, mas tipos diferentes de agitação, de forma a facilitar a distribuição espacial dos cristais e a difusão do soluto para a superfície dos cristais (Finzer e Martins, 2011).

O permeado de soro é um subproduto da produção de proteína de leite concentrada a partir do soro de queijo. Os principais componentes do soro de leite permeado são água, lactose, aminoácidos e minerais. A elevada demanda química de oxigênio do permeado de soro faz com que o seu descarte represente um problema significativo de poluição. Devido a isso, sua eliminação torna-se dispendiosa para os fabricantes de queijo, apesar das várias técnicas disponíveis para isso (Nykänen *et al.*, 1998). Segundo estudos de Cox e MacBean (1977), devido ao seu elevado teor de lactose, o permeado de soro pode ser usado como um meio de base da cultura para a produção de ácido láctico.

Segundo Brito (2007), a lactose é um produto de grande interesse industrial e não é produzida atualmente no Brasil, sendo sua importação de cerca de 5000 toneladas por ano em média nos últimos anos. Embora a lactose possa ser sintetizada, ela é obtida principalmente a partir de resíduos da produção de queijos e outros derivados do leite. Além disso, o reaproveitamento de resíduos de processos alimentícios é bastante viável, já que o grau de pureza em processos de cristalização é alto e o índice de contaminação é praticamente nulo. De acordo com Bem-Hassan e Ghaly (1994), a lactose é um importante componente para diversos processos biotecnológicos e também para as indústrias farmacêuticas e alimentícias.

Desta forma, o presente trabalho visa estudar o processo de cristalização da lactose a partir do permeado de soro em pó, bem como a cinética de crescimento dos cristais de lactose ao longo do processo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para este trabalho, foram realizados três testes de cristalização. Todos foram realizados seguindo-se os mesmos procedimentos e mesmas condições de operação. Para o preparo da solução que foi colocada no cristalizador, utilizou-se permeado em pó da marca Sooro.

2.1. Preparo da Solução

Para cada experimento de cristalização, foi preparada uma solução de permeado em pó em água destilada. A proporção foi de $8,616 \times 10^{-2}$ kg de permeado em pó para $1,0 \times 10^{-1}$ kg de água. As pesagens foram feitas em uma balança analítica (Gehaka AG-200) devidamente calibrada.

Após a solução ser homogeneizada, a mesma foi submetida a aquecimento em um banho termostatzado (TECNAL, TE – 184) até atingir a temperatura de 74°C. Após a solubilização completa, $2,80 \times 10^{-1}$ L da solução final foi colocada no interior do cristalizador.

2.2. Cristalização

Primeiramente, o sistema que se encontrava a 74°C foi submetido a um resfriamento até atingir a temperatura de 50°C. Tal temperatura foi justificada por Shi *et al.* (2006). Assim que a estabilidade térmica foi atingida, a vibração foi ajustada para 315 rpm. Então, foram adicionados $5,0 \times 10^{-2}$ kg de sementes de lactose monohidratada comercial (Granulac 200) da marca MEGGLE. Tais sementes haviam sido preparadas previamente. O tempo de operação dos testes foi de 2 horas e 11 minutos. As condições de operação foram testadas em um trabalho anterior.

Retirada de amostras: Durante o tempo de operação, foram retiradas amostras da solução diretamente do interior do cristalizador para análise. Para isto, utilizou-se uma pãera de sucção e uma pipeta volumétrica de 3 mL. Após a retirada da amostra, esta foi submetida a um processo de filtração utilizando-se um funil com tela de separação 600 mesh conectado a uma bomba de vácuo (Quimis, 355 B2). O funil e a bomba de vácuo foram interligados por um kitassato de segurança. Os cristais foram lavados com duas borrfadas de álcool 95%. Finalmente, os cristais foram colocados em uma estufa (Medicate, MD 1.3) a 60°C por um período de 12h para que a umidade fosse removida. As amostras dos cristais foram pesadas e seu diâmetro analisado. A amostra líquida separada pelo funil teve o teor de lactose analisado posteriormente.

Cristalizador: O cristalizador utilizado foi construído em aço inoxidável. Ele possui formato tronco-cônico e é encamisado, além de ser vedado na parte inferior por uma membrana sintética flexível de borracha. No interior do cristalizador há um agitador com dois discos perfurados. Além do cristalizador, o aparato é composto por um motor de corrente alternada. Tal motor gera energia, que é transmitida ao leito por uma haste oscilatória e pelo excêntrico. Há ainda um banho termostatzado, que tem por função manter a temperatura no cristalizador. Para controlar a rotação do excêntrico, é utilizado um inversor de frequência e para medir a temperatura diretamente no interior do cristalizador, utiliza-se um termopar. O aparato completo está ilustrado pela Figura 1.



Figura 1 – Equipamento utilizado para os testes de cristalização.

2.3. Análise do diâmetro de Sauter dos cristais

Para avaliar o crescimento dos cristais ao longo do processo de cristalização, as amostras foram submetidas a uma análise via Malvern MasterSizer 2000. O fluido dispersante do sistema particulado utilizado foi o etanol.

2.4. Análise de teor de lactose das amostras líquidas

O teor de lactose das amostras líquidas foi medido segundo o Método do Ácido Dinitrossalicílico (DNS).

Preparo da solução de DNS: Para o preparo do reagente DNS adicionou-se 50 mL de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração 2 mol/L a 2,5 g de ácido dinitrossalicílico e 125 mL de água destilada, agitando até a dissolução completa. Então, foram adicionados 75 g de sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio) e completou-se o volume da solução até 250 mL (Miller, 1959).

Método do Ácido Dinitrossalicílico: As amostras foram diluídas com água destilada em uma relação de 1:200. Após isto, 0,5 mL destas amostras foram colocadas em tubos Follin Wu, juntamente com 1 mL da solução de DNS. Em seguida, as soluções foram tampadas e colocadas no banho termostatizado a 90°C por cinco minutos. Então, os tubos foram resfriados com água fria corrente, e o volume final de 12,5 mL foi completado com água destilada.

Análises espectrofotométricas: Após serem submetidas ao Método do DNS, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro com $\lambda = 540$ nm. O branco utilizado foi uma amostra tratada segundo o mesmo método das demais, utilizando-se água destilada ao invés da amostra diluída.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa das amostras cristalinas após 12 h de secagem na estufa se encontram dispostas na Tabela 1. A variável Tempo expressa em minutos nas tabelas representa o tempo em que cada amostra foi tirada do cristalizador. A amostra final foi retirada ao final de todo o processo.

Tabela 1 – Massa das amostras cristalinas

Amostra	Teste 1 Massa (g)	Teste 2 Massa (g)	Teste 3 Massa (g)	Tempo (min)
1	0,655	0,583	0,597	20
2	0,728	0,619	0,633	50
3	0,668	0,715	0,665	80
4	0,794	0,774	0,705	110
5	0,798	0,667	0,689	131
Final	0,801	0,863	0,748	-

Conforme era esperado, observa-se nos três testes a tendência de crescimento da massa das amostras ao longo do tempo. Isto é consequência do crescimento dos próprios cristais.

As análises feitas no Malvern Mastersizer 2000 forneceram o diâmetro de Sauter dos cristais. Tais resultados estão apresentados na Tabela 2, que apresenta o diâmetro médio dos três experimentos e o desvio padrão para cada tempo.

Tabela 2 – Diâmetro de Sauter médio dos cristais

Amostra	$D_{SM} \pm \alpha$ (μm)	Tempo (min)
1	$6,236 \pm 0,208$	20
2	$5,781 \pm 0,511$	50
3	$6,098 \pm 0,874$	80
4	$6,238 \pm 0,561$	110
5	$5,786 \pm 0,453$	131
Final	$5,718 \pm 0,507$	-

Nota-se que não houve uma regularidade notável com relação ao tamanho dos cristais em nenhum dos três testes. Apesar disso, é possível perceber de uma forma geral que a tendência foi de decréscimo dos mesmos.

As análises de lactose foram realizadas segundo o método já descrito. As absorvâncias médias obtidas estão contidas na Tabela 3 e a concentração de lactose de cada amostra, na Tabela 4. A amostra inicial foi coletada assim que as sementes foram inseridas na solução.

Tabela 3 – Absorbância média das amostras líquidas

Amostra	$A_m \pm \beta$	Tempo (min)
Início	0,482±0,055	-
1	0,468±0,037	20
2	0,435±0,024	50
3	0,431±0,030	80
4	0,419±0,032	110
5	0,452±0,029	131

Tabela 4 – Concentração média de lactose das amostras líquidas

Amostra	$C_m \pm \gamma$ (g/L)	Tempo (min)
Início	463,70±64,51	-
1	450,61±47,68	20
2	419,76±35,53	50
3	416,02±41,13	80
4	404,80±43,00	110
5	435,66±40,20	131

A Equação 1, obtida em um trabalho anterior através da construção de uma curva de calibração, descreve a relação entre a absorbância média e a concentração de lactose. É possível notar que as concentrações de lactose das amostras também não apresentaram uma regularidade muito precisa, mas, de uma forma geral, a tendência apresentada é de decrescimento. Isto se justifica pelo fato de a lactose que decresce na solução ser agregada ao cristal, cuja tendência é de crescimento.

$$A_m = 0,2158C - 0,0143 \quad (1)$$

4. CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos com este trabalho, foi possível notar que, apesar de a massa total das amostras cristalinas ter aumentado no geral ao longo tempo, o diâmetro de Sauter dos cristais diminuiu. Isto pode ser explicado por uma possível quebra dos cristais ao longo do experimento, causando a formação de novos núcleos. Além disto, foi possível estabelecer uma relação entre a concentração de lactose da amostra líquida e a massa da amostra cristalina. Quanto maior a concentração, mais lactose está presente na solução e, conseqüentemente, menos nos cristais, causando uma redução na massa da amostra. Isso foi verificado na maioria das amostras.

5. NOMENCLATURA

A_m Absorbância média

C_m	Concentração média de lactose (g/L)
D_{sM}	Diâmetro de Sauter médio (μm)
α	Desvio padrão do diâmetro de Sauter (μm)
β	Desvio padrão da absorvância
γ	Desvio padrão da concentração (g/L)
λ	Comprimento de onda (nm)

6. REFERÊNCIAS

BEM-HASSAN, R. M.; GHALY, A. E. Continuous propagation of *kluveromycesfagilis* in cheese whey for pollution potential reduction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 4/7, p. 89-105, 1994.

BRITO, A. B. N. Estudo da cristalização de lactose em diferentes solventes. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2007.

COX, G. C.; MACBEAN, R. D. Lactic acid production by *Lactobacillus bulgaricus* in supplemented whey ultrafiltrate. *Aust J Dairy Technol*, v. 32, p. 19-22, 1977.

FINZER, J. R. D.; MARTINS, J. R. Cristalização de lactose. *FAZU emRevista*, v. 8, 2011.

MILLER, G. K. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v. 31, p. 426-428, 1959.

NYKÄNEN, A.; LAPVETELAINEN, A.; HIETNEN, R. M.; KALLIO, H. The effect of acetic acid, nisin-whey permeates sodium chloride and related combinations on aerobic plate count and the sensory characteristics of rainbow trout. *LWT – Food Science and Technology*, v.3, p 286-290, 1998.

7. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de Doutorado, à SESu (Secretaria de Educação Superior) pela bolsa do PET, ao Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde por disponibilizar o Malvern MasterSizer para quantificar os cristais de lactose e à FEQUI/UFU pela estrutura fornecida para a realização da pesquisa no Laboratório de Cristalização. Agradecemos também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos concedidos no Projeto de Participação Coletiva em Eventos Técnicos-Científicos (PCE-00082-14).