

# **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE ALFA LACTOSE MONOHIDRATADA A PARTIR DE SORO DE LEITE PURIFICADO COM COAGULANTE ORGÂNICO**

G. A. TEIXEIRA<sup>1,2</sup>, L. F. LOPES<sup>3</sup>, A. V. FONTES<sup>3</sup>, R. A. MALAGONI<sup>1</sup> e J. R. D. FINZER<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos

<sup>3</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: gustavo@icte.ufm.edu.br

**RESUMO** – O soro lácteo é definido como a fração aquosa do leite que é separada da caseína durante a produção de queijos. O soro concentrado contém grandes quantidades de lactose, que se apresentam sob a forma alfa e beta lactose. Este trabalho apresenta um estudo da cristalização de lactose monohidratada, a partir de soro de leite. O soro de leite purificado com coagulante e centrifugado foi concentrado em um rotoevaporador até a saturação de 46% m/m. A solução foi transferida a um cristalizador, sendo esta resfriada até a temperatura de operação, 50°C. O sistema de agitação, composto por discos perfurados, foi acionado operando com um adimensional de vibração pré-definido. A sementeira foi realizada com  $5 \times 10^{-2}$  kg de cristais de lactose, com diâmetro de Sauter médio de  $6,638 \times 10^{-6}$  m. Durante e ao final do processo de cristalização, os cristais foram amostrados em duas posições distintas e analisados quanto à massa, tamanho médio de cristais (Mastersizer).

## **1. INTRODUÇÃO**

A lactose é o constituinte sólido predominante no leite, variando de 2 a 8% do total de sólidos. É um produto obtido a partir da cristalização do soro de leite, que é por sua vez um derivado da indústria queijeira. O soro de queijo é o mais abundante subproduto da indústria de laticínios (Montes, 2004) e ainda é descartado indevidamente em rios e mananciais. Para isso, são realizados processos de recuperação de constituintes, por exemplo, a lactose, produto de grande interesse industrial devido a seu alto valor agregado quando em sua forma cristalina. Seu preço está na faixa de US\$ 5.000 por tonelada (Brito, 2007).

Muitos estudos são feitos com a lactose devido a suas propriedades físico-químicas, sua aplicação como substrato de fermentação, o comportamento de sua cristalização e seu amplo leque de utilidades nas indústrias alimentícia e farmacêutica. É empregada na fabricação de produtos alimentícios para potencializar o aroma, reduzir o sabor doce e para conservar o alimento por mais tempo. Em sua forma pura, se torna uma fonte de galactose, açúcar que tem importância nos cerebróides que são lipídeos presentes nos tecidos nervosos (Vogelaar e Pawlowsky, 1997). É

utilizada também no revestimento de pílulas e tabletes, na fabricação de penicilina e como diluente na produção de comprimidos.

A forma  $\alpha$ -lactose monohidratada é cristalizada como hidrato, contendo quantidades equimolares de lactose e água. É a mais utilizada em aplicações industriais e é obtida pela cristalização em temperaturas inferiores a 93,5 °C (Toller e Schmidt, 2005), sendo seus cristais bastante duros e não higroscópicos.

A cristalização, método que fornece um produto com elevado grau de pureza, baixo nível de contaminação, cristais de boa aparência, de fácil manuseio e estocagem (Mullin, 2001). É um importante processo industrial devido à ampla variedade de materiais comercializados na forma cristalina. Pode ser aplicado desde a produção de químicos em larga escala até especialidades químicas e farmacêuticas (Teixeira, 2011). Está presente em aproximadamente 70% da indústria de sólidos produzidos por meio de processos químicos e farmacêuticos.

Este trabalho tem como objetivo a avaliação do processo de cristalização de lactose, a partir do soro de leite purificado com Tanfloc, em um cristalizador batelada leito com agitação por vibração.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Preparo de soluções saturadas

Todas as soluções saturadas foram preparadas utilizando a partir da concentração de lactose na condição de supersaturação, que é relacionada com a concentração de saturação. Essa relação é denominada supersaturação e é calculada através da Equação 1. Para determinar os valores de  $C^*$ , os dados de solubilidade de Nývlt (1971) foram ajustados e obteve-se a Equação 2.

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (1)$$

$$C^* = 12,8529 + 0,081T^* + 0,0094T^{*2} + 3,8781 \times 10^{-5} T^{*3} \quad (2)$$

### 2.2. Obtenção de Sementes

Os cristais utilizados como sementes no processo de cristalização foram obtidos através do resfriamento de uma solução saturada preparada a 67°C, resfriada por 24 h, sob agitação branda (~700 rpm) utilizando um agitador magnético (Tecnal, TE-085), até a temperatura de 7°C, utilizando lactose monohidratada comercial (Granulac 200), da marca MEGGLE. A suspensão, após este período foi submetida a uma filtração a vácuo, utilizando Kitassato de borosilicato, funil de Buchner e papel filtro quantitativo porosidade 0,8  $\mu$ m, ligados a uma bomba geradora de vácuo. A massa cristalina obtida foi então seca em uma estufa (Medicate, MD 1.3) e posteriormente segregada a uma faixa de 200 – 500 mesh, utilizando um agitador de peneiras (Retsch, AS 200).

Os cristais de semeadura foram então analisados quanto ao seu tamanho médio utilizando o

equipamento MALVERN MASTERSIZER, resultado em um diâmetro médio de Sauter de  $6,638 \pm 0,058 \times 10^{-6}$  m.

### 2.3. Tratamento e concentração do soro

O tratamento do soro de leite visa à remoção de moléculas inibidoras do processo de cristalização da lactose, tal como proteínas e gorduras (BRITO, 2007).

Para o processo de purificação foi utilizado um coagulante orgânico, o TANFLOC®, ou Tanato Quaternário de Amônio, um polímero catiônico biodegradável que não altera o pH da solução a ser tratada. O soro que recebeu o floculante foi então submetido a uma agitação intensa, utilizando um agitador magnético (Tecnal, TE-085), por 10 min (900-1000 rpm) seguido por uma agitação branda (500-600 rpm) durante 5 min. Logo após este período, a solução foi colocada sob repouso em um balão de separação durante um intervalo de 2 h, para posterior separação do precipitado.

O floculante foi utilizado na concentração de 2 ml/L de soro, que promoveu uma remoção de 90% de gorduras, 40% de proteínas e manteve a concentração de lactose quase inalterada, com remoções aproximadas de 2% (Teixeira *et al.*, 2013). O soro já purificado foi então submetido à centrifugação para total separação dos flocos em suspensão por 5 min e a 5000 rpm, usando uma centrífuga (Beckman Coulter, J26).

O soro de leite devidamente purificado foi submetido ao processo 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  $280 \times 10^{-3}$  L fosse obtido. Para isso, foi utilizado um evaporador rotativo microprocessado (Quimis, Q344M2) na temperatura de 85°C, rotação de 29 rpm e sob vácuo.

### 2.4. Processo de Cristalização

A unidade experimental de cristalização utilizada neste trabalho, foi descrita com detalhes em Teixeira *et al.* (2012).

Através de modelos de previsão gerados por um planejamento composto central e do *software* Statistica, foi realizado 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 processo de cristalização da lactose iniciou-se com a inserção de  $280 \times 10^{-3}$  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 termostatizado (Tecnal, TE-184), no cristalizador batelada tronco-cônico encamisado, apresentado na Figura 1. Após um intervalo de 5 min a solução foi resfriada a

temperatura de 50 °C, através do mesmo banho termostatzado, que foi a temperatura de operação do processo.

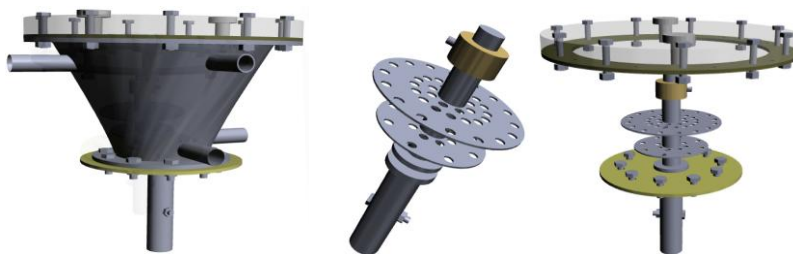


Figura 1 – Cristalizador batelada troco-cônico, com sistema de agitação por vibração.

Durante o processo de resfriamento, o cristalizador estava em funcionamento com o excêntrico sob frequência de 315 rpm, o que equivale a  $a\omega^2/g$  igual a 0,54, aferido através de um tacômetro digital (Shimpo, DT 205B). O valor da frequência de vibração foi obtido pela Equação 3.

$$\Gamma = \frac{A\omega^2}{g} \quad (3)$$

Assim que a temperatura de operação foi atingida, foi realizada a semeadura de  $1,78 \times 10^{-1}$  kg de sementes/L de solução em solução, através de um orifício presente na tampa de acrílico do cristalizador.

Imediatamente após a semeadura, aguardou-se 20 minutos para que fosse feita a primeira amostragem (3 mL), sendo esse processo realizado a cada 30 minutos até o final da cristalização, que durou 2 horas e 11 minutos, sendo nesse momento realizada a última amostragem. Assim, foi feita uma filtração a vácuo utilizando um funil com tela Tyler 600. Após a filtração, os cristais foram lavados com álcool etílico e por fim foram secados a 60 °C durante 24 horas em uma estufa (Medicate, MD 1.3). Para a quantificação das massas dos cristais, pesou-se cada amostra retirada durante o processo de cristalização em uma balança (Gehaka, BG200).

Foi realizada também a amostragem (1 mL) das águas mães no cristalizador, para o acompanhamento da concentração da solução nos mesmos tempos da amostragem de partículas, com amostragem adicional no início do processo. Foram utilizados dois pontos de amostragem distintos no cristalizador. Um primeiro localizado entre os dois discos de agitação interna e um segundo localizado no fundo do cristalizador, junto a borracha de vedação inferior, como apresentado na Figura 4. As amostras foram analisadas com auxílio de um espectrofotômetro.

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

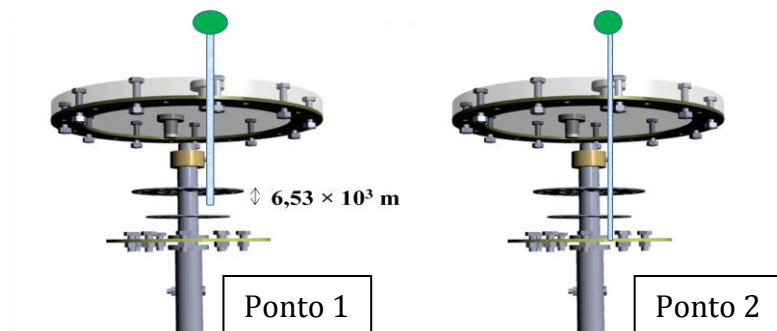


Figura 4 – Pontos de amostragem 1 e 2.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Crescimento mássico

Os experimentos de cristalização de lactose no soro de leite purificado, com amostragens no Ponto 1 e Ponto 2 resultaram, em termos mássicos, nos resultados apresentados na Tabela 1.

Os resultados para o ponto de amostragem 1 mostram um aumento da massa de cristais com o tempo de cristalização, aumento esse que já era esperado, pois desde o início do processo a operação foi conduzida dentro da zona metaestável, a operação se iniciou com semeadura, ocorreu o aumento de massa de cristais e, conseqüentemente, o tamanho cristalino. Resultado similar ocorreu no processo de cristalização com soro purificado e concentrado com amostragens no Ponto 2 (fundo do cristalizador).

Tabela 1–Dados de produtividade mássica para os testes de cristalização

Ponto de amostragem 1			Ponto de amostragem 2	
$t$ (h)	$m$ (g/mL amostrado)	Desvio (g/mL amostrado)	$m$ (g/mL amostrado)	Desvio (g/mL amostrado)
0,33	0,2260	0,035	0,179	0,000
0,83	0,2600	0,030	0,313	0,000
1,33	0,2718	0,034	0,345	0,000
1,83	0,2718	0,042	0,416	0,000
2,18	0,3070	0,013	0,400	0,000

#### 3.2. Tamanho médio de produtos e concentração da solução

Com relação ao tamanho médio de produtos, os experimentos realizados apresentaram os resultados mostrados na Tabela 2.

Os resultados apresentados para o ponto 1 de amostragem um aponta 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 mássica.

Tabela 2 – Dados de tamanho médio de cristais para os testes de cristalização.

Amostragem ponto 1			Amostragem ponto 2	
$t$ (min)	$D_{Sauter} \times 10^6$ (m)	$desvio \times 10^6$ (m)	$D_{Sauter} \times 10^6$ (m)	$desvio \times 10^6$ (m)
0,33	5,1543	0,060011	5,8170	0,626
0,83	5,3790	0,364093	5,0815	0,274
1,33	5,6177	0,395419	5,7395	1,298
1,83	5,5177	0,191579	5,6925	0,142
2,18	6,1827	0,781542	5,1785	0,921

Com relação ao ponto de amostragem 2, não foi apresentado crescimento das partículas de lactose semeadas. Com o processo de agitação por vibração, espera-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 e/ou mesmo nucleação secundária expressiva ao longo do processo, nessas condições de operação, causadas pelo atrito cristal-cristal e cristais-superfície.

Resultados que relacionam a concentração das águas mães com o diâmetro podem auxiliar no estudo e entendimento do processo de cristalização de lactose. A Figura 5 apresenta o gráfico da concentração da solução supersaturada de lactose em função do diâmetro médio de cristais e do tempo de processo, para amostragem no ponto 1.

Observa-se que, ao início do processo a solução contava com uma grande quantidade de lactose disponível, quantidade essa que sofreu intenso decréscimo já no início do processo. Ao longo do processo de cristalização, a concentração foi diminuindo sendo simultaneamente observado um acréscimo no tamanho médio dos cristais amostrados.

A Figura 5 apresenta o gráfico da concentração da solução supersaturada de lactose em função do tempo de processo, para amostragem no ponto 2.

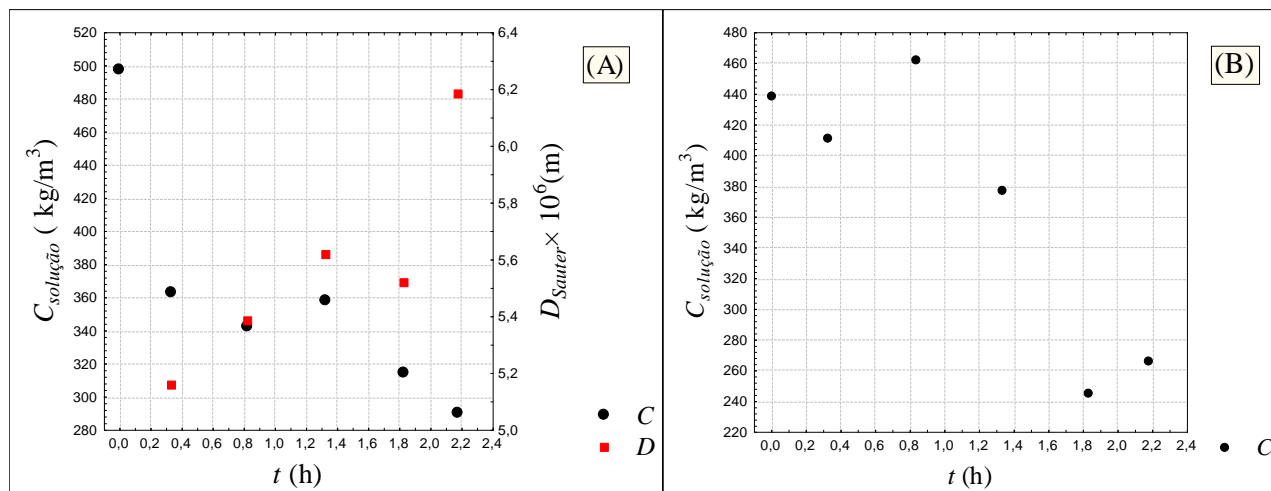


Figura 5 – Gráfico da concentração da solução ( $C$ ) durante o processo de cristalização de lactose: (A) Ponto de amostragem 1 em função diâmetro médio ( $D$ ) dos cristais; (B) Ponto de amostragem 2.

Apesar da Tabela 2 não indicar crescimento cristalino no ponto de amostragem 2, as amostragens relacionadas à concentração das águas mães apresentam significativo 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.

### 3.3. Balanço mássico e produtividade

Através da Equação 4, pode-se calcular o número de partículas inseridas como sementeira no cristalizador. A massa específica utilizada foi de  $1540 \text{ kg/m}^3$ , e fator de forma volumétrico 0,2667 (Hodges et al., 2004).

$$N_p = \frac{1}{\alpha \cdot \rho_B} \cdot \frac{1}{(D_s)^3} \quad (4)$$

O número total de partículas inseridas na sementeira foi de  $42,34 \times 10^{10}$  partículas, assumindo sementes com tamanho médio de Sauter  $6,638 \pm 0,058 \times 10^{-6} \text{ m}$ .

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

A amostragem da solução, no ponto 1, ao final do processo permitiu a quantificação do teor de lactose ao final do processo, 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 do processo, que representa um aumento percentual de  $168,69 \pm 12,65\%$ . Considerando, através de análises de concentração das águas mães no ponto 1 de amostragem, uma massa final de cristais de  $134,35 \pm 6,33 \times 10^{-3} \text{ kg}$ , e utilizando o diâmetro equivalente da esfera, pode-se obter o tamanho médio final de  $7,326 \pm 0,116 \times 10^{-6} \text{ m}$ , o que comprovou a eficiência do processo em relação ao tamanho médio de cristais.

## 4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostram a viabilidade e a efetividade da recuperação da lactose do soro de leite in natura, que representa uma via de aproveitamento de um subproduto do processo de produção de queijos.

O trabalho mostra que, com um simples processo de concentração, purificação e otimização, valores representativos de produtividade podem ser atingidos, mesmo a partir de soluções impuras e sazonais, alcançando valores próximos a 170% de aumento de massa cristalina, que é conhecidamente um produto de alta pureza.

## 5. NOMENCLATURA

A	amplitude gerada pelo agente excitador	[m]
C	concentração do sistema	[kg/kg de água]
C*	concentração de saturação na temperatura do sistema	[kg/kg de água]
D <sub>S</sub>	diâmetro médio (Sauter)	[m]



$g$	aceleração gravitacional	$[m.s^{-2}]$
$N_p$	número de partículas por unidade de massa	$[\#/kg]$
$S$	grau de supersaturação	$[-]$
$T^*$	temperatura de equilíbrio	$[^{\circ}C]$
$\alpha$	fator de forma volumétrico	$[-]$
$\rho_B$	massa específica da lactose	$[kg/m^3]$
$\omega$	frequência angular de vibração	$[1.s^{-1}]$

## 6. REFERÊNCIAS

- BRITO, A. B. N. Estudo da cristalização de lactose em diferentes solventes. *Dissertação de doutorado*. São Carlos: 132 p., 2007.
- 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.
- MONTES, E. J. M. Influência das variáveis de processo sobre a cristalização da lactose. *Dissertação de Pós- Graduação*. Viçosa: 124 p., 2004.
- MULLIN, J. W. Crystallization. *Oxford: Butterworth-Heinemann*, 594 p. 2001.
- NÝVLT, J. Industrial crystallization from solutions. *London: Butterworths Co (Publishers) Ltd*, 1971.
- TEIXEIRA, G. A.; FALCOMER, M. C. R.; FINZER, J. R. D.; MALAGONI, R. A. Utilização de tanfloc na remoção de gorduras e proteínas do soro de leite usado na obtenção de lactose em um cristalizador batelada. *Anais do XXXVI ENEMP*, 2013.
- 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, 2012.
- TEIXEIRA, G. A. Estudo da produtividade no processo de cristalização de ácido cítrico em leite vibrado. *Dissertação de Mestrado*. Uberlândia: 144 p., 2011.
- TOLLER, A. B.; SCHMIDT C. A. Excipientes à base de celulose e lactose para compressão direta. *Disciplinarum Scientia.*, Santa Maria: v. 6, 2005.
- VOGELAAR, R. C. B.; PAWLOWSKY, U. Reaproveitamento do soro do queijo por coagulação com quitosana. *Artigo 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 9 p., 1997.

## 7. AGRADECIMENTOS

Agradecemos 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), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Secretaria de Educação Superior (SESU) pelo apoio com as bolsas de Iniciação Científica e PET. Também agradecemos a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura física disponibilizada para o desenvolvimento desta pesquisa no Laboratório de Cristalização.