

AVALIAÇÃO DO FATOR DE FORMA DA ALFA LACTOSE MONOHIDRATADA EM PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO BATELADA

G. A. TEIXEIRA^{1,2}, M. C. R. FALCOMER³, L. C. R. S. SILVA³, R. A. MALAGONI¹ e J. R. D. FINZER¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

² Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos

³ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

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

RESUMO – A concepção de classificadores utilizados na produção de partículas de um intervalo de tamanho específico requer o conhecimento dos parâmetros relacionados ao tamanho de partículas. Cristais de lactose estão em conformidade com uma geometria bem definida, apresentam forma tomahawk ou piramidal; as duas dimensões principais (altura e largura) podem ser medidas quando o cristal está acomodado em uma superfície plana na sua posição mais estável. O objetivo deste trabalho foi, especificamente, a determinação do fator de forma volumétrico e superficial dos cristais de lactose produzidos a partir da cristalização, em batelada, com semeadura cristalina e na temperatura de 50°C. A determinação foi efetuada a partir da quantificação (software Motic Image Plus 2.0) de capturas realizadas utilizando um microscópio ótico Nikon Eclipse E200 e câmera Moticam 1000 1.3MPixel. Os resultados alcançaram valores próximos ao descritos pela literatura, que utilizaram também o modelo piramidal.

1. INTRODUÇÃO

Cristais de α -lactose podem ser obtidos na forma monohidratada pela concentração de uma solução aquosa até a supersaturação, e operando o processo de cristalização a taxas moderadas e em temperaturas abaixo de 93,5 °C. Os cristais são duros e não muito solúveis em água.

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 solução durante o processo (Teixeira *et al.*, 2012). Uma boa condição de mistura auxilia uma distribuição uniforme da supersaturação no cristalizador e evita uma espontânea e excessiva nucleação (Klug, 1993).

Os hábitos piramidal, tomahawk e prismático são os mais comuns em cristais de α -lactose monohidratada, mas esses podem ser observados em uma variedade de outras formas, dependendo das condições de cristalização. O principal fator governante 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 diamantes, então para pirâmides e tomahawks e finalmente para cristal totalmente desenvolvido apresentando uma multiplicidade de faces (Holsinger, 1988; Nickerson, 1979; Jelen e 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 serem dados como piramidais ou *tomahawks*, em concentrações elevadas cristais cubóides alongados, com concentrações iniciais de lactose elevadas resultando em partículas mais alongadas.

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 considerando oito diferentes fatores de forma (Shaffer *et al.*, 2011).

Neste trabalho objetiva-se apenas o estudo do fator de forma superficial e volumétrico, que caracterizam as partículas de lactose quanto à área superficial e volume utilizando apenas uma cota principal da partícula, fatores esses determinantes no processo de cristalização batelada em leito vibrado de lactose, com semeadura.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo das 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), até a temperatura de 7°C.

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 µm, ligados a uma bomba geradora de vácuo. A massa cristalina obtida foi então seca em uma estufa e posteriormente segregada a uma faixa de 200 – 500 mesh, utilizando um agitador de peneiras.

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.

2.2. Unidade experimental

A unidade experimental de cristalização (Figura 1) utilizada neste trabalho, foi descrita com detalhes em Teixeira et al. (2012).



Figura 1 – Diagrama esquemático da unidade experimental de cristalização de lactose.

Para os testes de cristalização foram preparadas soluções saturadas, cuja temperatura de equilíbrio foi determinada através da Equação 1, que representa o ajuste polinomial (Método Quasi-Newton) dos dados de solubilidade de lactose monohidratada descritos por Nývlt (1971), que obteve coeficiente quadrático (r^2) de 0,9551.

$$C^* = 12,8529 + 0,081T^* + 0,0094T^{*2} + 3,8781 \times 10^{-5} T^{*3} \quad (1)$$

Uma balança analítica (Gehaka AG-200), com resolução de 10^{-7} kg, devidamente calibrada, foi utilizada na pesagem dos materiais.

A solução permaneceu à temperatura de saturação durante 0,5 h para total dissolução da lactose. O grau de supersaturação (S) do sistema foi determinado através da Equação 2.

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2)$$

Após a solução se tornar homogênea, uma amostragem de 280×10^{-3} L foi realizada, sendo imediatamente transferida para o cristalizador de leito vibrado, que estava à respectiva temperatura de saturação. O cristalizador foi então submetido a um processo de resfriamento à temperatura de operação (50°C), sendo o processo realizado sob agitação branda (excêntrico a 200 rpm). Alcançada a temperatura de operação foi realizado o ajuste da frequência angular de vibração (ω), sendo determinado como apresentado na Equação 3. Um tacômetro digital (Shimpo, DT 205B) foi utilizado na aferição da frequência.

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

Através de modelos de previsão gerados por um planejamento composto central e do *software*

Statística, foi realizado a otimização do processo de cristalização de lactose em leite vibrado, para as respostas estudadas e faixa experimental utilizada. O modelo previa uma máxima resposta para a produtividade de 107,4 % e para o diâmetro médio de $8,25 \times 10^{-6}$ m, quando a cristalização fosse realizada nas condições: $S = 1,88$; $\Gamma = 0,54$ 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 se inicia com a semeadura da solução, que inibe o processo de nucleação primária (surgimento de novos núcleos em solução), que neste caso é diretamente revertida em crescimento cristalino. No estudo foi fixada uma semeadura de $1,78 \times 10^{-1}$ kg de sementes/L de solução em solução (fase densa).

Ao final do processo de cristalização, toda a suspensão foi submetida a um processo de filtração a vácuo com o intuito de separar os cristais da solução mãe. Os cristais foram submetidos a um processo de lavagem utilizando álcool etílico absoluto P.A., substância a qual a lactose é insolúvel, mas que solubiliza a água presente na superfície dos cristais, auxiliando diretamente na secagem, além de proporcionar a não incrustação dos cristais de lactose. Os produtos da cristalização foram submetidos à secagem por 12 h, a 60°C , para alcançar a máxima especificação de umidade da lactose comercial, usando uma estufa da marca Medicate, modelo MD 1.3.

2.3. Fator de forma

A determinação do fator de forma volumétrico (α) e do fator de forma superficial (β) dos cristais de lactose, expressos pelas Equações 4 e 5, foi efetuada a partir da quantificação (software Motic Image Plus 2.0) de capturas realizadas utilizando um microscópio ótico Nikon Eclipse E200 e câmera Moticom 1000 1.3MPixel, de cristais de lactose obtidas no processo de cristalização batelada.

$$V_c = \alpha \cdot Lc^3 \quad (4)$$

$$A_s = \beta \cdot Lc^2 \quad (5)$$

Para o cálculo dos fatores de forma, a geometria dos cristais foi aproximada com a Figura 2 apresentada.

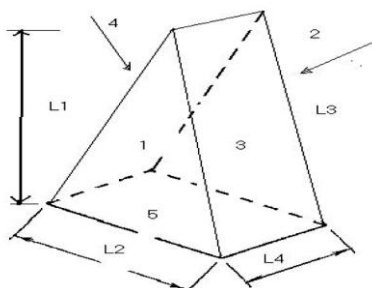


Figura 2 – Forma dos cristais de α -lactose assumido como modelo (Montes, 1994).

Os valores médios das dimensões foram referenciados à maior dimensão, L_2 . Com esse foram realizados o cálculo dos fatores de forma, que se relacionam com as Equações (6) e (7).

$$A_s = \left[\frac{L_1 \cdot L_2}{2} \right] * 2 + \left[\frac{L_3 \cdot L_4}{2} \right] * 2 + L_2 \cdot L_4 \quad (6)$$

$$V_c = \left(\frac{L_2 \cdot L_4}{2} \right) * L_4 \quad (7)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Capturas

Através das capturas realizadas, como apresentado na Figura 3, foram realizadas 22 aferições quanto às quatro dimensões características (L_1 , L_2 , L_3 e L_4) dos cristais de lactose.

Os valores das cotas encontrados nas aferições realizadas são apresentados na Tabela 1. A dimensão L_2 , como visualizado na Tabela 1, 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 o menor. Sendo assim L_2 uma dimensão intermediária, mas que não apresenta grande desvio em relação as cotas representativas dominantes (L_1 e L_3) para a geometria assumida.

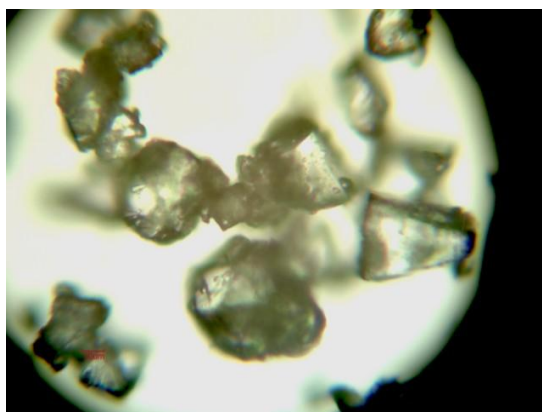


Figura 3 – Captura de cristais de α -lactose utilizadas no cálculo dos fatores de forma.

3.2. Cálculo dos fatores de forma superficial e volumétrico

Através dos dados colhidos nas quantificações das dimensões características, foi realizado um ajuste dos dados em função da dimensão média (L_2) adotada na Tabela 1, a qual apresenta também o valor médio desses fatores. A Tabela 2 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 .

Tabela 1 – Dimensões características dos cristais de α -lactose em função da dimensão linear de referência

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

Tabela 2 – Área superficial dos cristais de α -lactose em função da dimensão linear de referência

Face	Geometria	Área superficial ($m^2 \times 10^6$)
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	$0,3371 * (L_2)^2$

Desta forma, obteve-se o valor da área total da partícula (Equação 8), a partir do somatório das áreas das cinco faces, após simplificação, em função da dimensão linear de referência L_2 .

$$A_s = 2,5453 * (L_2)^2 \quad (8)$$

A constante que multiplica o fator dimensional na Equação 8 representa o fator de forma superficial β , sendo esse igual a 2,5453. O volume da partícula genérica foi calculado utilizando-se a Equação 7, em função da dimensão linear de referência L_2 . Dessa forma obteve-se a Equação 9 para o volume total da partícula.

$$V_c = 0,2193 * (L_2)^3 \quad (9)$$

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

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. Utilizando a dimensão intermediária como referência, foram obtidos os fatores de forma, $\alpha=0,2667$ e $\beta=2,821$. Montes (1994) com modelo similar de cristais de lactose, piramidal com 4 dimensões características, utilizando a dimensão intermediária L_2 como referência, obteve os fatores de forma, $\alpha=0,2845$ e $\beta=2,9844$.

3. CONCLUSÃO

Os cristais do processo de cristalização batelada com semeadura, que utilizaram condição otimizada previamente obtida, apresentaram geometria similar ao modelo utilizado, o que aumentou a precisão do cálculo.

Foram encontrados valores do fator de forma volumétrico α e superficial β iguais a 0,2193 e 2,5453, respectivamente.

Valores da literatura apresentam pequenos desvios em relação dos fatores de forma obtidos, sendo de 23% o desvio máximo, o que mostra a representatividade do cálculo e dos fatores alcançados.

4. NOMENCLATURA

C	concentração do sistema	[kg lactose·kg ⁻¹ de água]
S	grau de supersaturação	[-]
C^*	concentração de saturação	[kg lactose·kg ⁻¹ de água]
T^*	temperatura de equilíbrio	[°C]
ω	frequência angular de vibração	[1·s ⁻¹]
A	amplitude gerada pelo agente excitador	[m]
g	aceleração gravitacional	[m·s ⁻²]
V_c	volume da partícula	[m ³]
A_s	área da partícula	[m ²]
α	fator de forma volumétrico	[-]
β	fator de forma superficial	[-]
L_c	dimensão característica	[m]
Γ	adimensional de vibração	[-]

5. REFERÊNCIAS

- 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.
- 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. *Lactose*. In: WONG, N. P.; JENNESS, R.; KEENEY, M.; MARTH, E. H. (Eds.) *Fundamentals of dairy chemistry*, 3ª Ed. (pp. 279–342). New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1988.
- JELLEN, P.; COULTER, S. T. Effects of supersaturation and temperature on the growth of lactose crystals. *Journal of Food Science*, v. 38, p. 1182–1185, 1973.
- KLUG, D.L. In: MYERSON, A.S. (Ed.) *Handbook of Industrial Crystallization*. New York: Butterworths, 1993. 304 p.
- 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.
- 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.
- NÝVLT, J. *Industrial crystallization from solutions*. 1. ed. London: Butterworths; Co (Publishers) Ltd, 1971. 189 p.
- 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.
- 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.
- 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.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a 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 Laboratório de Cristalização FEQ-UFU e ao Prof. Carlos Henrique Ataíde pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.