

EVERALDO JOAQUIN MONTES MONTES

***INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A CRISTALIZAÇÃO  
DA LACTOSE***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS- BRASIL

2004

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

Montes Montes, Everaldo Joaquin, 1966-  
M779i Influência das variáveis de processo sobre a cristaliza-  
2004 ção da lactose / Everaldo Joaquin Montes Montes.– Viçosa : UFV, 2004  
103p. : il.

Orientador: Jane Selia dos Reis Coimbra  
Co-orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de

Viçosa

1. Lactose - Separação. 2. Cristalização. 3. Lactose - Solubilidade. 4. Soro de queijo. 5. Ponto de ebulição - Modelos matemáticos. I. Universidade Federal de Viçosa.

II. Título.

CDD 20.ed. 664.02

EVERALDO JOAQUIN MONTES MONTES

***INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A CRISTALIZAÇÃO  
DA LACTOSE***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 12 de março de 2004

---

Prof. Dr. José Antonio Marques Pereira  
(Conselheiro)

---

Prof. Dr. Luis Antonio Minim  
(Conselheiro)

---

Profa Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha

---

Prof. Dr. Julio Maria de Andrade Araújo

---

Profa. Dra. Jane Selia dos Reis Coimbra  
(Orientadora)

*À minha mãe Albertina Montes Tuiran que com toda sua qualidade humanitária , é um exemplo das virtudes que uma mulher pode ter,sendo muito importante e decisiva sua contribuição para minha vitória. A meu pai Thomas Montes (in memoriam). A meus irmãos,sobrinhos e a minha sogra Elines Arroyo pelo seu apoio sincero.*

OFEREÇO.

*A minha querida esposa Ena Luz pelo seu apoio incondicional em todos os momentos difíceis durante o tempo de estudo no Brasil e a meu amado filho Ever Fernando*

DEDICO.

*É melhor tentar e falhar que se preocupar e ver a vida passar. É melhor tentar ainda que em vão, sentar-se fazendo até o final. Eu prefiro caminhar na chuva, que em dias tristes me esconder em casa. Prefiro ser feliz, embora louco, que viver em conformidade.*

**Martin Luther King**

## **AGRADECIMENTO**

A DEUS, por tudo e principalmente pela saúde e entusiasmo que me conferiu.

À Universidade Nacional de Córdoba, pela oportunidade para a realização do curso e pelo apoio financeiro.

Aos membros do Conselho da Faculdade de ciências Agrícolas da Universidade Nacional de Cordoba, pelo seu apoio.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso.

À Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Campus de São José de Rio Preto e ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização dos experimentos.

À meus Pais, Avós, Tios, Irmãos e Primos pela convivência construtiva e ao apoio durante estes anos.

À minha esposa Ena Luz, pelo seu apoio permanente incondicional.

À professora Jane Sélia Dos Reis Coimbra, pela orientação, amizade e participação irrestrita na execução deste trabalho e, ainda, pelos valiosos ensinamentos e apoio constante.

À Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis pela paciência e dedicação na co-orientação.

Aos professores Luis Antônio Minim, José Antônio Marques Pereira, Luis Henrique Mendes da Silva, pelas valiosas críticas e sugestões.

Ao estudante de Engenharia de Alimentos da UNESP/IBILCE, Kleber Luis Wolf, pela sua valiosa ajuda, durante todos os meus experimentos.

Ao professor Dr. Sebastião Roberto Taboga, da UNESP/IBILCE pela sua valiosa ajuda nas análises microscópicas.

Ao Centro de Microscopia do IBILCE, pela permissão para utilização dos aparelhos de microscopia ótica.

Ao professor Dr. Maurício Boscolo, pela sua ajuda nas Análises de Cromatografia Líquida.

Ao Prof. Dr. Javier Telis-Romero pelas sugestões pertinentes feitas no decorrer do projeto.

Aos meus amigos Juan José Fonseca, sua esposa Dina María, e sua filha María José com os quais compartilhe momentos muito importantes de minha vida, e pela sua interessante ajuda nos momentos difíceis.

Às estudantes de Engenharia de Alimentos da UFV, ALICE e SANDRA pela sua ajuda.

À Comissão Examinadora, pelas sugestões de correção da dissertação.

Ao técnico João Jesuíno, da UNESP/IBILCE pela montagem e manutenção de equipamentos, que foram necessários durante a pesquisa.

Aos Técnicos Newton e Reginaldo da UNESP/IBILCE, pelo empréstimo de equipamentos e reagentes e pela convivência nestes dois anos.

Aos meus amigos que comigo compartilharam estes anos de estudo no programa de pós-graduação, Alba Durango Villadiego, Edwin, Milton, Abraham, Carolina.

## BIOGRAFIA

EVERALDO JOAQUIN MONTES MONTES, filho de Thomas de Aquino Montes Hernandez e Albertina Susana Montes Tuiran, nasceu em Sincelejo, Estado de Sucre, Colômbia, em 25 de Fevereiro de 1966.

Em 1986, iniciou o Curso de Engenharia Química na Universidade do Atlântico, em Barranquilla – Atlântico (Colômbia), graduando-se em dezembro de 1991.

Entre 1992 e 1995, trabalhou como Engenheiro de Processos em Tolcementos, empresa de Cimentos localizada em Toluviejo - Sucre (Colômbia), na área de Processos.

Entre 1995 e 1999, trabalhou como Engenheiro de produção em Acosinù, empresa de óleo Comestível localizada em Cereté - Cordoba (Colômbia).

Em 1998, trabalhou como Professor Substituto na área de Mecânica de Fluidos na Universidade Pontifícia Bolivariana em Montería - Cordoba (Colômbia).

Entre 1996 e 1999, trabalhou como Professor Substituto na área de Operações Unitárias na Universidade Nacional de Córdoba em Montería - Cordoba (Colômbia).

Entre 2000 e 2001, desempenhou o cargo de Chefe do Departamento de Engenharia de Alimentos na Universidade Nacional de Córdoba em Montería - Cordoba (Colômbia).

Desde 1999 até hoje, trabalha como Professor Assistente na área de Operações Unitárias na Universidade Nacional de Córdoba em Montería - Cordoba (Colômbia).

Em abril de 2002, iniciou o curso de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa (MG) – Brasil, na área de Processos de Separações Biológicas, submetendo-se à defesa de dissertação, requisito indispensável para obtenção do título de *Magister Scientiae*, em março de 2004.

## CONTEÚDO

	<b>Página</b>
NOMENCLATURA .....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS .....	xiii
RESUMO.. .....	xvi
ABSTRACT .....	xviii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
5. CONCLUSÕES .....	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
APÊNDICES .....	78
APÊNDICE I .....	79
APÊNDICE II .....	83
APÊNDICE III .....	86
APÊNDICE IV .....	91
APÊNDICE V .....	96
APÊNDICE VI .....	101

## NOMENCLATURA

% m/m	Porcentagem em massa	Adimensional
$\alpha$	Fator de forma volumétrico do cristal	[-]
$\beta$	Fator de forma superficial do cristal	[-]
$\rho$	Densidade do cristal	$\text{g} \cdot \mu\text{m}^{-3}$
$\tau$	Tempo de residência médio no interior do cristalizador	Min
$\gamma$	Constante da equação de resfriamento de cristalização	[-]
$\alpha^*, \beta^*$	Constante da equação de Lozano	[-]
$\Delta m$	Massa cristalizada de cristais	g
$\Delta T_B$	Elevação do ponto de ebulição	$^{\circ}\text{C}$
A, B, C	Constantes da equação de Antoine	[-]
A'	Constante do modelo de Lewis e Randall	[-]
$A_{cr}$	Área cromatográfica de solução de lactose experimental	[-]
$A_{pd}$	Área cromatográfica de lactose padrão	[-]
$A_s$	Área superficial total de cristais no cristalizador	$\mu\text{m}^2$
$a_s$	Área superficial do cristal	$\mu\text{m}^2$
$A_{sc}$	Área superficial total de cristais	$\mu\text{m}^2$
$A_{ss}$	Área superficial total das sementes	$\mu\text{m}^2$
B'	Constante do Modelo de Lewis e Randall	$\text{kJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
$B_n$	Taxa de nucleação	$\mu\text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
C	Concentração da solução	$\text{g} \cdot (\text{g solução})^{-1}$
C'	Concentração do soluto no sistema	$\text{g} \cdot (100 \text{ g solução})^{-1}$
$C^{**}$	Concentração de saturação no sistema	$\text{g} \cdot (100 \text{ g solução})^{-1}$
$C_e$	Concentração de lactose no equilíbrio	$\text{g} \cdot (\text{g solução})^{-1}$

CI	Relação de concentração inicial de lactose	$\text{g} \cdot (\text{g água})^{-1}$
C <sub>0</sub>	Concentração inicial de cristais na solução	$\text{g} \cdot (\text{g solução})^{-1}$
C <sub>s</sub>	Coefficiente de supersaturação	Adimensional
D	Morte de cristais no cristalizador pela aglomeração	$\mu\text{m}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$
D, E, F, G	Constantes do modelo polinomial	[-]
G	Velocidade de crescimento linear de cristais	$\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
K	Constante cinética do modelo de Page	$\text{min}^{-n}$
K <sub>EST</sub>	Constante cinética do modelo de Page, avaliada em quinze minutos	$\text{min}^{-n}$
K <sub>0</sub>	Constante cinética do modelo de Noyes e Whitney	$\text{min}^{-1}$
L <sub>c</sub>	Tamanho de cristais no tempo t (comprimento)	$\mu\text{m}$
L <sub>m</sub>	Tamanho médio de cristais (comprimento)	$\mu\text{m}$
m <sub>1</sub> , m <sub>0</sub>	Constante da equação de Dering	[-]
m <sub>c</sub>	Massa de um cristal	g
M <sub>C</sub>	Massa total de cristais no cristalizador	g
M <sub>s</sub>	Massa de sementes	g
n	Densidade populacional no sistema	$\mu\text{m}^{-4}$
n	Constante do modelo de Page	[-]
n <sub>e</sub>	Densidade populacional do material que entra do sistema	$\mu\text{m}^{-4}$
n <sup>0</sup>	Densidade populacional de núcleos no tempo zero	$\mu\text{m}^{-4}$
N <sub>0</sub>	Número de núcleos iniciais por unidade de volume	$\mu\text{m}^{-3}$
n <sub>s</sub>	Densidade populacional do material que sai do sistema	$\mu\text{m}^{-4}$
P	Pressão absoluta de vapor	atm
PC	Pureza dos cristais	%

$Q_e$	Taxa volumétrica de alimentação de cristais	$\mu\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
QM	Quadrado médio	[-]
$Q_s$	Taxa volumétrica de descarga de cristais	$\mu\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
$R^2$	Coeficiente de determinação	[-]
RD	Rendimento do processo de cristalização	$\text{g} \cdot (100 \text{ g solução})^{-1}$
$R_g$	Taxa de deposição de massa no cristal	$\text{g} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
RMS	Quadrado da média dos resíduos	$\mu\text{m}^2$
S	Coeficiente de supersaturação	adimensional
$S_\alpha$	Solubilidade de $\alpha$ -lactose	$\text{g} \cdot (100 \text{ g água})^{-1}$
$S_\beta$	Solubilidade de $\beta$ lactose	$\text{g} \cdot (100 \text{ g água})^{-1}$
$S^*_\alpha$	Solubilidade de $\alpha$ -lactose	$\text{g} \cdot (100 \text{ g solução})^{-1}$
$S^*_\beta$	Solubilidade de $\beta$ lactose	$\text{g} \cdot (100 \text{ g solução})^{-1}$
SAB	Sistema aquoso bifásico	[-]
sd	Desvio padrão	$\mu\text{m}$
se	Erro padrão	$\mu\text{m}$
SQ	Soma de quadrados	[-]
SQT	Soma de quadrados totais	[-]
$t$	Tempo	min
T	Temperatura no cristalizador a qualquer tempo	$^\circ\text{C}$
$T_A$	Temperatura de ebulição da solução	$^\circ\text{C}$
$T_{AO}$	Temperatura de ebulição do solvente	$^\circ\text{C}$
$T_f$	Temperatura final de cristalização	$^\circ\text{C}$
$T_i$	Temperatura inicial de cristalização no cristalizador	$^\circ\text{C}$
$V_{total}$	Volume total do sistema	$\mu\text{m}^3$

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabelas</b>		<b>Páginas</b>
2.1	Composição média, em base úmida, do permeado de diferentes fontes .....	5
2.2	Conteúdo de minerais, elementos traços e vitaminas em permeado de diferentes fontes .....	6
2.3	Composição (% massa) da lactose comercializada com diferentes graus de pureza <sup>a</sup> . .....	11
2.4	Regiões de ocorrência de nucleação e crescimento de cristais em um sistema soluto-solvente.....	15
3.1	Série de experimentos iniciais, em um fatorial 2 <sup>3</sup> .. .....	36
3.2	Série de experimentos finais, obedecendo a um planejamento central composto.....	36
4.1	Dados de concentração inicial de $\alpha$ -lactose e $\beta$ -lactose (g lactose/g água).....	37
4.2	Dados de solubilidades de $\alpha$ -lactose e $\beta$ -lactose em água .....	39
4.3	Dados de solubilidades da $\alpha$ -lactose em misturas etanol-água a 30°C e 40°C .....	40
4.4	Modelos para predição da solubilidade .....	41
4.5	Elevações experimentais no ponto de ebulição das soluções para calibração do equipamento .....	42
4.6	Parâmetros da equação (4.4) avaliados para soluções de lactose em diferentes concentrações .....	44

4.7a	Parâmetros da equação de Antoine para soluções de lactose a diferentes concentrações .....	46
4.7b	Parâmetros da equação de Lewis e Randall para soluções de lactose a diferentes concentrações .....	46
4.8	Parâmetros da equação 4.7 para soluções de lactose, extrato de café, suco de maçã e soluções de sacarose.....	49
4.9	Parâmetros ajustados pelo modelo de Page (Equação 4.8) .....	51
4.10	Parâmetros ajustados pelo modelo de Noyes e Whitney (Equação 4.9).....	51
4.11	Tratamentos correspondentes ao primeiro fatorial .....	52
4.12	Planejamento fatorial para a cristalização da lactose e seus correspondentes resultados experimentais (primeiro fatorial).....	54
4.13	Análise estatística (ANOVA) para a variável resposta $K_{EST}$ .....	54
4.14	Análise estatística (ANOVA) para a variável Rendimento (REND).....	55
4.15	Tratamentos correspondentes ao segundo fatorial .....	57
4.16	Planejamento fatorial para a cristalização da lactose e seus correspondentes resultados experimentais (segundo fatorial).....	58
4.17	Diâmetros médios do experimento sete (pH 5,0, 15°C, 0,05% SEM)	65
4.18	Taxas de crescimento linear e taxas específicas de Deposição de massa de cristais de $\alpha$ -lactose .....	67
4.19	Análise estatística a (ANOVA) para a variável G .....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figuras	Página
2.1	Estruturas de $\alpha$ e $\beta$ lactose..... 3
2.2	Diagrama de blocos para obtenção da lactose (Nickerson, 1976). st : sólidos totais..... 11
2.3	Curva de solubilidade com desenvolvimento da supersaturação em solução por resfriamento (linha AB), por evaporação (linha AC) e pela adição de um segundo solvente (linha AD)..... 13
2.4	Esquema geral do processo de cristalização ..... 19
2.5	Curso de uma cristalização em batelada não controlada..... 21
2.6	Efeito da supersaturação sobre o tamanho médio dos cristais ( $L_m$ ), Velocidade de nucleação ( $N_N$ ), Velocidade de crescimento cristalino ( $G$ )..... 24
2.7	Curso da cristalização com semente semente (A), e sem semente (B)..... 25
2.8	Curva de distribuição de tamanho com destruição (A) e sem destruição (B) de finos..... 28
3.1	Montagem do equipamento para determinação da solubilidade ..... 30
3.2	Diagrama esquemático do aparelho usado para medir a elevação do ponto de ebulição..... 32
3.3	Cristalizador utilizado nos experimentos ..... 33
4.1	Curva de solubilidade da $\alpha$ - lactose; (o) dados experimentais deste trabalho, (*) dados de FOX (1977) ..... 40
4.2	Curva de solubilidade da $\beta$ -lactose ..... 40

4.3	Curva de solubilidade de misturas lactose-etanol-água a 30°C .....	41
4.4	Curva de solubilidade de misturas lactose-etanol-água a 40°C .....	41
4.5	Histograma de distribuição de pontos de ebulição da solução aquosa de 25% m/m NaOH usado para conferir o desempenho do aparelho .....	43
4.6	Elevações do ponto de ebulição de soluções de lactose a diferentes concentrações, como uma função do ponto de ebulição da água pura.....	45
4.7a	Pressões de vapor de soluções de lactose em diferentes concentrações em função da temperatura. As linhas correspondem a valores preditos pela equação 4.6a .....	47
4.7b	Pressões de vapor experimentais de soluções de lactose em diferentes concentrações. As linhas correspondem a valores preditos pela equação 4.6b .....	47
4.8	Distribuição de resíduos para a elevação do Ponto de ebulição observados e preditos para as soluções de lactose.....	48
4.9	Valores observados versus preditos (Equação 4.7) para a elevação do ponto de ebulição de soluções de lactose.....	49
4.10	Curvas de cristalização de lactose nas condições especificadas (1° fatorial) .....	53
4.11	Superfície de resposta para $K_{EST}$ em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T) .....	55
4.12	Superfície de resposta do rendimento de cristalização em função dos níveis de pH, e da temperatura de resfriamento (T).....	56
4.13	Curso da cristalização de lactose nas condições especificadas pelo (2° fatorial).....	57
4.14	Superfície de resposta para $K_{EST}$ em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T).....	58
4.15	Superfície de resposta do rendimento de cristalização em função dos níveis de pH, e da temperatura de resfriamento (T) .....	59
4.16	Taxas de cristalização de lactose para o primeiro fatorial (8 primeiros tratamentos) .....	60
4.17	Taxas de cristalização de lactose para o segundo fatorial (9 Tratamentos finais) .....	61

4.18a	Seqüência de Microfotografias durante a cristalização a 15°C, pH 5,0, 0,05% SEM.....	63
4.18b	Seqüência de microfotografias durante a cristalização a 15°C, pH 5,0, 0,05% SEM (continuação).....	64
4.19	Curva de distribuição de diâmetros médios em função do tempo de batelada .....	65
4.20	Superfície de resposta da velocidade de crescimento de cristais em função dos níveis de pH, e da temperatura de resfriamento (T) dos primeiros oito tratamentos. ....	68
4.21	Superfície de resposta da velocidade de crescimento de cristais em função dos níveis de pH, e da temperatura de resfriamento (T) para os nove tratamentos finais.....	69

## RESUMO

MONTES MONTES, Everaldo Joaquin, M.S., Universidade Federal de Viçosa, Março de 2004. **Influência das variáveis de processo sobre a cristalização da lactose.** Orientadora: Jane Selia dos Reis Coimbra. Co-orientadora: Vânia Regina Nicoletti Telis. Conselheiros: Luis Antonio Minim e José Antonio Marques Pereira.

O soro de queijo é o subproduto mais abundante da indústria de laticínios, mas ainda hoje, em diversos países, incluindo o Brasil, significativa quantidade de soro é descartada sem tratamento adequado, trazendo como consequência problemas de poluição ambiental. O crescimento da produção de soro no Brasil, resultante do aumento da demanda por queijo, tem levado a indústria de laticínios a procurar novas formas de seu reaproveitamento, pois apenas 55% (em massa) do total produzido é reutilizado em produtos alimentícios. Uma alternativa é a recuperação da lactose do soro, que possui alto valor de mercado na forma purificada. Neste contexto, este trabalho estudou a cinética de cristalização da lactose a partir de soluções modelo, avaliando a influência da temperatura e do pH da solução e da concentração de sementes. Os experimentos foram conduzidos em um sistema de cristalização, operado em modo descontínuo, em escala piloto, constituído por *i*) um evaporador a vácuo e *ii*) um tanque para cristalização provido de agitação e de uma serpentina de resfriamento, conectada a um banho termostático. As soluções modelo foram preparadas pela dissolução de  $\alpha$ -lactose em água destilada, com concentração inicial de 50% (em massa) de lactose e concentradas até 60% (em massa) no evaporador (vácuo de 8 in Hg). Foram, então, descarregadas no cristalizador. O pH foi ajustado para o valor desejado, com ácido láctico, 0,1 N, e a solução foi então resfriada até alcançar a temperatura de trabalho. A velocidade de agitação foi mantida constante em 89 rpm. Inicialmente foram realizados 8 experimentos, de acordo com um planejamento fatorial  $2^3$ , variando-se a temperatura da solução no cristalizador nos níveis de 15°C e 30°C, o pH da solução no cristalizador nos níveis de 4 e 5, e a concentração de sementes no cristalizador nos níveis de 0,05% e 0,15% (em massa). A partir dos resultados desses experimentos,

procedeu-se à realização de outros 10 ensaios, obedecendo a um planejamento do tipo central composto, mantendo-se a concentração de sementes constante em 0,15% (em massa) e variando-se a temperatura e o pH, respectivamente, nas faixas de 26°C a 54°C e de 1,6 a 4,4. Em todos os experimentos foram avaliados a concentração da solução (por refratometria) e o diâmetro médio dos cristais (por microscopia ótica) ao longo do tempo. Também foi determinado o rendimento final, em termos da razão massa de cristais recuperada pela massa inicial de lactose contida no magma. As curvas de concentração da solução em função do tempo foram adequadamente representadas pelo modelo de Page, sendo possível calcular uma constante de cristalização, a partir dos parâmetros do modelo. Os dados de diâmetro médio dos cristais em função do tempo foram empregados para a determinação da taxa média de crescimento de cristais e da taxa de deposição de massa na superfície cristalina. Foram construídas superfícies de resposta para essas variáveis e verificou-se que os máximos rendimentos foram obtidos com pH em torno de 4,0 e temperatura de 40°C. Por outro lado, as taxas de cristalização apresentaram um mínimo em torno de 30°C e aumentaram continuamente com a elevação da temperatura. A influência da concentração de sementes no rendimento do processo foi insignificante. Foram também determinados dados de solubilidade da lactose em várias temperaturas, (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90)°C, bem como dados de elevação do ponto de ebulição de lactose na faixa de concentração de (12,7 a 68,4)% de lactose (em massa) e pressões entre ( $2,4 \times 10^3$  a  $9,3 \times 10^4$ ) Pa.

## ABSTRACT

MONTES MONTES, Everaldo Joaquin, M.S., Universidade Federal de Viçosa, March of 2004. **Influence of the process variables about the crystallization of the lactose.** Adviser: Jane Selia dos Reis Coimbra. Co-adviser: Vânia Regina Nicoletti Telis. Committee members: Luis Antonio Minim and José Antonio Marques Pereira.

The cheese whey is the most abundant by-product of the dairy industry, but, in several countries, significant amount of whey is discarded without appropriate treatment, causing problems of environmental pollution. The growth of the Brazilian whey production due to the increase of the cheese demand lead the dairy industry to find new forms for its utilization, because only 55% (m/m) of this by-produced is reused in nutrition products. An alternative is the recovery of the lactose of the whey that possesses high market value in the purified form. In this context, this work studied the kinetics of crystallization of the lactose at model solutions, evaluating the influence of solution temperature and pH and of seed concentrations in the crystallizer. The experiments were carried out in a crystallization system, in a discontinuous way and pilot scale, constituted by *i*) an vacuum evaporator *ii*) a crystallization tank provided of agitation and of a cooling serpentine, connected to a thermostatic bathing. The lactose solutions were prepared in distilled water, with initial concentration of 50% (in mass) of lactose and concentrated up to 60% (m/m) in the evaporator (8 in Hg vacuum). After then, the lactose solutions were discharged in the crystallizer; the pH was adjusted with lactic acid, 0,1 N and the solution was maintained cold until reaching the work temperature. The agitation speed was maintained constant at 89 rpm. Initially 8 experiments were accomplished, in a factorial design  $2^3$ , being varied the solution temperature at the levels of 15°C and 30°C, the solution pH at the levels 4 and 5, and the seed concentrations at the levels of 0,05% and 0,15% (m/m). Analyzing the results

of those experiments, it was preceded to the accomplishment of other 10 experiments according to a composed central type design. The seed concentrations were fixed constant concentration of seeds in 0,15% (m/m) being varied the temperature and the pH, respectively, in the range from 26°C to 54°C and from 1,6 to 4,4. In all the experiments they were determined the solution concentration (refractive index) and the crystal average diameters (optic microscopy) during the experiment run. The final yield was also determined, in terms of the ratio of recovered crystals per initial mass in the magma. The solution concentration curves in function of the time were appropriately represented by Page model, being possible to calculate the page crystallization constant from the model parameters. The crystal average diameter data in function of the time were used for the determination of the average rate of crystals growth and of the rate of mass deposition in the crystalline surface. Response surfaces for yield, crystal growth and were verified that the maximum yield was obtained at pH 4,0 and 40°C. On the other hand, the crystallization rates presented a minimum around 30°C and increased continually on the temperature rise. The seed concentrations influence was insignificant in the process yield. Solubility data of lactose at temperatures of (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90)°C as well as data of boiling point rise of lactose solutions at concentrations of (12,7 to 68,4)% (m/m) and pressures among ( $2,4 \times 10^3$  to  $9,3 \times 10^4$ ) Pa, were determined.

## 1. INTRODUÇÃO

O soro de queijo é o subproduto mais abundante da indústria de laticínios, mas ainda hoje, em diversos países, incluindo o Brasil, grandes quantidades de soro são descartadas sem um tratamento adequado, trazendo como consequência diversos problemas de poluição ambiental.

O crescimento da produção de soro no Brasil - aproximadamente 3 milhões de toneladas no ano 2001 (ANUALPEC, 2001) - resultante do aumento da demanda de queijo, tem levado a indústria de laticínios a procurar novas formas de reaproveitamento do soro. A produção estimada do soro seco para a alimentação humana é de 1,052685 e para alimentação animal de 63,087, milhares de libras (ERS, 2004).

A composição do soro, em massa, é de aproximadamente 93% de água, 5% de lactose, 0,9% de proteínas, 0,3% de gordura, 0,2% de ácido láctico e pequenas quantidades de vitaminas (BEM-HASSAN e GHALY, 1994). A presença de proteínas no soro, as quais são compostas por aminoácidos em quantidades equilibradas, indica que o mesmo pode ser processado industrialmente visando o isolamento das principais frações protéicas, a  $\alpha$ -lactoalbumina e a  $\beta$ -lactoglobulina (TOSI et al., 1997). A ultrafiltração por membranas vem sendo usada para obter concentrados protéicos do soro e um processo alternativo para o isolamento das proteínas, baseado na extração líquido-líquido em sistemas aquosos bifásicos (SAB's) foi proposto por GIRALDO-ZUÑIGA (2003). Para integrar o processo de recuperação dos constituintes do soro, de modo a reduzir a sua carga poluidora e possibilitar o seu aproveitamento industrial, deve-se proceder a uma etapa de separação da lactose, que tem alto valor de mercado na forma purificada.

A lactose pode ser purificada por diversas técnicas, tais como a co-cristalização, precipitação e cristalização por resfriamento. Dentre estas, a cristalização por resfriamento é a mais utilizada por produzir cristais de elevado teor de pureza (até 99%), com alto rendimento e baixo custo, além de possibilitar maior controle na forma e distribuição de tamanho do produto final.

A lactose é o único açúcar de ocorrência natural presente no leite e em seus derivados. É extraída do soro originado da manufatura do queijo, na forma de um pó

branco e cristalino, facilmente modificado ou processado, não higroscópico e solúvel em água (BORCULODOMO, 2003).

É um ingrediente que confere diferentes características funcionais em produtos alimentícios, sendo encontrada em chocolates, produtos lácteos e de confeitaria. É usada como substrato em processos de fermentação e para retardar a cristalização de outros açúcares, como a sacarose. Na forma anidra, adsorve aromas e realça sabores. Na indústria farmacêutica, tem emprego como insumo no preparo de medicamentos, adoçantes e derivados de lactose (GERBRAS, 2003).

Neste trabalho foi avaliado, em soluções modelo, o efeito dos parâmetros de processo temperatura, pH da solução e concentração de sementes sobre a cinética de cristalização da lactose, a velocidade de crescimento dos cristais e sobre o rendimento do processo. Assim, foram geradas informações passíveis de uso na otimização do processo de cristalização da lactose presente no soro de queijo, que foi previamente submetido a uma etapa de separação das proteínas – por ultrafiltração ou por extração líquido-líquido em SAB's – ampliando assim o ciclo de recuperação dos principais constituintes do soro.

## **1.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho foram determinados, a partir de soluções modelo:

- A curva de solubilidade da lactose em água em temperaturas de (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90)°C.
- A elevação do ponto de ebulição para o sistema lactose-água em concentrações de (12,7; 16,8; 22,3; 29,4; 33,4; 40,4; 48,4, 54,9; 60,5; 68,4) % em massa e pressões na câmara de evaporação variando entre ( $2,4 \times 10^3$  a  $9,3 \times 10^4$ ) Pa<sub>(abs)</sub>, (Diagrama de Dühring).
- As condições ótimas da temperatura e do pH da solução e concentração inicial de sementes no cristalizador adequados à otimização da velocidade de cristalização da lactose.
- O rendimento e a cinética de crescimento dos cristais em função da temperatura e do pH da solução no cristalizador e da concentração inicial de sementes na solução mãe no cristalizador.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Lactose, soro de queijo e permeado do soro

A lactose é um dissacarídeo composto de glicose e galactose e existe naturalmente na forma de dois isômeros,  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose (Figura 2.1).

O leite bovino contém cerca de 5% em massa de lactose, sendo que aquele presente no leite dos mamíferos é variável entre (1 e 7)% em massa. Embora possa ser sintetizada, é normalmente purificada a partir do soro, ou do permeado do soro de leite bovino (FOX, 1997).

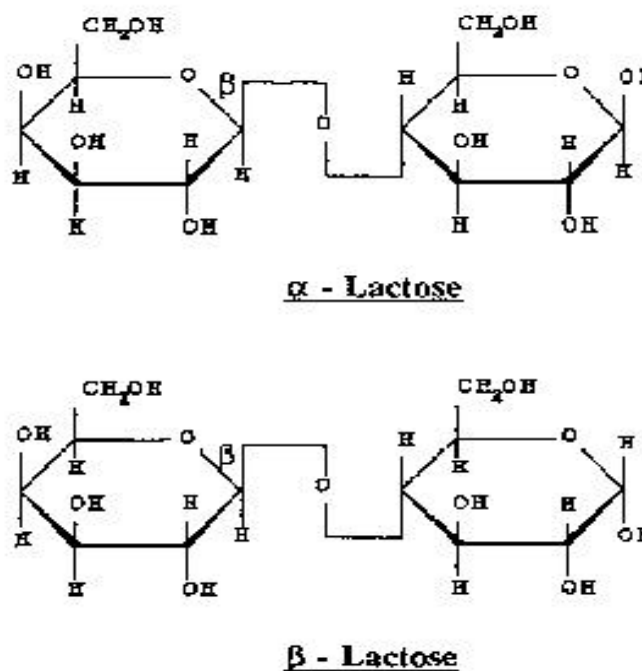


Figura 2.1. Estruturas de  $\alpha$  e  $\beta$  lactose.

O soro de queijo é um subproduto da indústria de queijos obtido pela coagulação do leite. Tem cor amarelo-esverdeada e seu sabor - ligeiramente ácido ou doce - e sua composição dependem do tipo e do processo de fabricação do queijo. Este subproduto representa cerca de (85 a 95)% do volume do leite processado, retém 55% dos nutrientes do leite e tem composição, em massa, de aproximadamente 5% de lactose, 0,8% de proteínas solúveis, 93% de água, 0,4% de lipídios e (8 a 10)% (base seca) de sais minerais. Os sais do soro são compostos por NaCl e KCl (mais de 50% em massa), sais de cálcio (principalmente fosfato) e outros. O soro de queijo também contém apreciáveis quantidades de ácido láctico (0,2% em massa), ácido cítrico, compostos de nitrogênio não protéico (uréia e ácido úrico) e vitaminas do grupo B (CUNHA, 2000).

A produção mundial do soro de queijo em 2002 foi de aproximadamente 100 bilhões de litros (SGARBIERI, 2002) equivalentes à produção de 6 milhões de toneladas de lactose, o que justifica o interesse econômico e nutricional do componente.

O soro de queijo é uma fonte potencial de lactose e proteínas, mas o processo de separação destas moléculas é dificultado pela presença de lipídeos e de sais inorgânicos. A presença de sais constitui um fator de limitação técnica e econômica no tratamento do soro, pois o alto teor de sais inviabilizaria seu consumo por humanos (NOEL e ROLAND, 2002).

Uma alternativa para a obtenção de uma fração do soro com teor reduzido de sais e rica em lactose é submetê-lo a uma operação unitária de ultrafiltração, na qual será produzido um permeado do soro. O permeado pode ser manufaturado como soro em pó desproteínizado e, devido à baixa concentração de grupos amino livres nestes produtos, a reação de Maillard chega a ser de menor importância que outras reações, tais como degradação da lactose - via isomerização ou hidrólise - a qual pode causar escurecimento não enzimático (PEREIRA et al; 2002).

O soro desproteínizado é constituído principalmente por lactose. Em base seca, o conteúdo do permeado é de aproximadamente 85% m/m de lactose, 11% m/m de minerais e 3,5% m/m de nitrogênio não-protéico. Em base úmida, a composição mássica média de permeado originário do leite e de soros doce e ácido é apresentada na tabela 2.1, devendo-se considerar que:

- O permeado do soro ácido tem menor conteúdo de lactose do que o permeado do leite ou do soro doce.
- O permeado do soro ácido apresenta maior conteúdo de cinzas e de ácido

lático.

- O termo proteína bruta na Tabela 2.1 representa o conteúdo de nitrogênio protéico determinado usando-se o fator de conversão habitual. Porém, o teor de nitrogênio do permeado é decorrente também da presença de nitrogênio não-protéico. O teor protéico real corresponde a um terço do valor da concentração da proteína bruta (PUHAN e HALTER, 1984; MUIR e BANKS, 1985).

Tabela 2.1. Composição média, em base úmida, do permeado de diferentes fontes

Componente	Leite	Soro doce	Soro ácido
Sólidos totais	5,8	5,8	5,8
Lactose	4,9	4,9	4,1
Cinza	0,45	0,5	0,7
Proteína bruta	0,25	0,3	0,4
Acido láctico	-	0,15	0,5

Fontes: Thompson e Man, 1975; Kosikowski, 1977; Pedersen e Werner, 1978.

A composição por cada 100 gramas de pó do permeado de soro ácido (de leite desnatado) obtido pela secagem por atomização é em média de 2480 mg de ácido cítrico, 1160 mg de Na, 2400 mg de K, 440 mg de Ca, 82 mg de P, 0,097 mg de Fe, 0,021 mg de Zn, 0,003 mg de Mn, 0,01 mg de Cu, 0,46 mg de vitamina B<sub>1</sub>, 0,86 mg de vitamina B<sub>2</sub> e 0,66 mg de niacina (ABD EL-SALAM et al., 1985; RENNER e ABD EL-SALAM, 1991).

A composição do permeado depende do fator de concentração aplicado na ultrafiltração (UF) do leite ou do soro. Com o aumento deste fator, os conteúdos de cinza, ácido láctico, nitrogênio não protéico (NPN), Ca, P, e Na serão também alterados (ZADOW, 1994).

Os dados observados na Tabela 2.2, relativos ao conteúdo de minerais, elementos traços e vitaminas no permeado são escassos.

Tabela 2.2. Conteúdo de minerais, elementos traços e vitaminas em permeado de

diferentes fontes			
Componente	Leite integral	Soro doce	Soro ácido
Mineral (mg/100 g)			
Ca	28	30	95
P	33	40	55
Mg	8	7	8
K	140	150	140
Na	40	65	45
Cl	-	120	100
Elemento traço (µg/100 g)			
Zn	6	1	8
Fe	5	4	9
Cu	-	0,50	0,70
Mn	0,20	0,15	0,15
Vitaminas (µg/100 g)			
B <sub>1</sub>	27	28	-
B <sub>2</sub>	110	90	-

Fonte: Wong et al., 1978; Fukuwatari et al.,1982; El-Salam et al.,1985; Sanderson e Reed, 1985.

A lactose é portanto, uma fonte rica em carboidratos, que pode ser usada na alimentação humana, na alimentação animal e como combustível industrial, dependendo do tipo de tratamento ao qual for submetido. Porém seu emprego é ainda limitado na alimentação humana, pois a lactose tem baixo poder adoçante, baixa solubilidade, e afeta a digestibilidade em pessoas com intolerância à lactose.

Vários procedimentos podem ser adotados para aumentar o campo de utilização do permeado e obter compostos com características específicas (RENNER e EL-SALAM, 1991; GLOVER, 1986; REXROAT e BRADLEY, 1986; DELANEY, 1981):

- evaporação e secagem por atomização do permeado, gerando um produto em pó com 80% de lactose.
- cristalização, lavagem, centrifugação e secagem do permeado produzindo cristais de lactose.
- hidrólise da lactose do permeado para um xarope glucose-galactose.
- fermentação do permeado por levedura protéica, formando etanol, ácidos orgânicos (ácidos láctico e cítrico) e lactose amoniacal.

A pré-concentração do permeado, necessária em vários processos, pode ser efetuada por osmose reversa até o teor de (20 a 30)% de sólidos totais. A osmose reversa apresenta vantagens do ponto de vista econômico em relação à evaporação nesta faixa de concentração (LEHMANN, 1987 apud RENNER, 1991).

A desmineralização é outro pré-tratamento ao qual o permeado pode ser submetido. ZADOW (1994) observou maior rapidez na dessalinização por eletrodialise para soro doce e leite desnatado, do que para soro ácido.

## **2.2. Aplicações industriais da lactose**

A lactose é utilizada amplamente nas indústrias de alimentos e farmacêuticas, e também como substrato de fermentação para a produção de diferentes produtos.

Como a lactose não é tão doce quanto os outros açúcares comerciais, tem potencial de uso no processamento de diversos alimentos. Segundo FOX (1997), a maior aplicação da lactose é na formulação de produtos infantis, para corrigir o equilíbrio entre carboidratos e proteínas, quando da substituição do leite materno pelo bovino.

Seu uso como suplemento em leite desnatado, achocolatados ou manteiga melhora a suavidade e o sabor residual na boca facilitando a aceitação destes produtos. A aceitação do leite como bebida, especialmente do leite desnatado, também pode ser atribuída, em parte, à lactose. A lactose é utilizada:

No estado vítreo (amorfo) para aumentar a dispersão do leite em pó, nos processos de instanteinização, por auxiliar na formação de partículas aglomeradas.

Na indústria de produtos cárneos e embutidos, como fonte de carboidratos para a fermentação e seleção de culturas produtoras de ácido láctico que preservam embutidos secos, tais como salames. Também auxilia no controle de escurecimento destes produtos e ajuda a mascarar o aroma e sabores residuais causados pela emulsificação de sais, fosfatos e outros compostos amargos.

Para melhorar o aroma e estabilizar proteínas em diferentes formulações alimentícias, evitando a sua floculação em pH ácido e na pasteurização. É um excelente absorvedor de aromas e corantes, colaborando na remoção de voláteis indesejáveis e no transporte de fragrâncias quando for necessária uma liberação de odor em um longo período de tempo. É também um veículo para adoçantes artificiais, como aspartame e sacarina. Tem emprego como agente de encapsulamento para aromas voláteis, gordura de leite e outras gorduras.

Para aumentar a viscosidade, ou melhorar a textura, de produtos açucarados ou da cerveja. No caso da cerveja como não é fermentada pela levedura, permanece no produto final, aumentando a viscosidade e melhorando o aroma e suas características tácteis gustativas.

Na indústria de confeitaria, em certos tipos de caramelos, porque altera o comportamento da cristalização de outros açúcares presentes e melhora o corpo, a textura, o tempo de conservação e torna o produto de mais fácil mastigação.

Para reduzir a doçura em “fondants” ao nível de 20% sem afetar outras características do produto.

Na indústria de massas, para melhorar a textura, e por conseguinte a qualidade do produto final, facilitando as operações de homogeneização, aumentando o volume da massa, melhorando a aparência externa, e aumentando sua vida de prateleira, aparentemente pela minimização da retrodegradação do amido. Isto pode melhorar a elasticidade do glúten durante o aquecimento, resultando em menor desenvolvimento de migalhas, maior estabilidade e volume do bolo. Adicionalmente, participa na reação de Maillard e reduz o escurecimento e aroma de muitas massas e produtos.

Em tempero para saladas, maionese e sopas devido às suas propriedades como agente de fluidez. Pode também ser adicionada em sopas instantâneas.

Na indústria farmacêutica, como um agente de revestimento para pílulas e tabletes. A droga é distribuída uniformemente sobre a lactose, cujo pó é comprimido ou moldado em tabletes. Alguns tabletes podem receber uma camada adicional de lactose. Neste caso a superfície externa da pílula é umedecida com uma pequena quantidade de uma cobertura de xarope seguida da imersão em lactose pulverizada.

Na formulação de alimentos nutracêuticos, que aumentam a saúde e bem-estar, além de prevenir o desenvolvimento de algumas enfermidades.

As excelentes revisões de ZADOW (1991, 1994) podem ser consultadas para informações adicionais em torno dos produtos e processos mencionados anteriormente.

### **2.3. Cristalização de lactose do soro de queijo ou do permeado do soro**

O processo de produção de cristais de lactose é composto por três etapas básicas: *i*) concentração do soro, ou do permeado do soro, pela evaporação a vácuo, até uma concentração na faixa de 50 a 70% m/m de sólidos totais, dependendo do conteúdo de proteína do soro, *ii*) cristalização da lactose (espontânea ou induzida), *iii*) remoção dos cristais por centrifugação. Durante a centrifugação os cristais são dispersos em água para remover impurezas aderidas aos cristais. Então os cristais são secos e redissolvidos. A solução resultante é clarificada (com, por exemplo, carvão ativado), filtrada e concentrada. Finalmente, procede-se à recristalização ou à atomização (FOX, 1997).

A lactose em pó obtida por atomização, ou igualmente por secagem em “spray

dryer”, produz partículas esféricas, que proporcionam boas características de escoamento e aglutinação, freqüentemente utilizadas como excipiente e na compressão direta de medicamentos (FOX, 1997; GERBRAS, 2002).

Fluxogramas de processo para a obtenção de lactose desidratada já foram estabelecidos, podendo-se usar como matéria-prima diversos tipos de soro e permeado, embora sejam preferíveis o soro doce ou o permeado resultante da ultrafiltração do soro (WOYCHIK, 1982).

Como o rendimento e a pureza dos cristais são afetados pela presença de proteínas e de sais minerais na matéria-prima, é normalmente sugerido iniciar o processo com a desproteïnização e dessalinização do soro. A desproteïnização pode se dar por ultrafiltração (SINGH, 1991), por coagulação térmica (MOREIRA, 1999) ou por extração líquido-líquido com SAB's (GIRALDO-ZUNIGA, 2003). A remoção de minerais, por troca iônica ou eletrodialise, por exemplo, melhora a transferência de calor no evaporador, por reduzir a formação de incrustações e, permite atingir teores de sólidos totais de (70 a 75)%. O rendimento aumenta em torno de 10% quando não ocorre cristalização de sais paralelamente à cristalização da lactose (CARIC, 1994).

Se o conteúdo de sólidos totais no produto concentrado for alto, a elevada viscosidade dificultará a separação e lavagem dos cristais.

Alguns avanços no procedimento para a produção de lactose têm sido descritos na literatura. HRAMTSOV et al. (1990) obtiveram pela microfiltração um produto com 98% m/m de sólidos totais, 96% dos quais eram lactose, com prévio ajuste de pH e aquecimento para remover proteínas. O permeado resultante da microfiltração foi então concentrado por osmose reversa, desmineralizado com membranas de troca iônica, concentrado até 50% de sólidos totais e seco por atomização.

HARJU et al. (1990) utilizaram uma peneira de exclusão molecular iônica (resina “Merrified<sup>TM</sup>”) no tratamento das soluções-mãe para separar proteínas do soro e aumentar a eficiência da separação da lactose. A resina “Merrified<sup>TM</sup>” (poliestireno sulfonado ramificado com divenil-benzeno) na forma sódica, foi peneirada gerando uma fração com tamanho de partículas de 0,36 mm. A solução-mãe foi bombeada para uma coluna contendo a resina, sendo a água deionizada empregada como eluente. Pela escolha cuidadosa das condições operacionais foi possível dessorver uma fração rica em proteínas do soro, com conteúdo protéico maior que 40% e, uma fração rica em lactose, com (75 a 95)% de lactose, dependendo do ponto de amostragem.

O processo de fabricação da lactose com nome comercial de  $\alpha$ -lactose

monoidratada, de graus alimentício e farmacêutico, envolve igualmente, a concentração do soro do queijo e a cristalização seguida de centrifugação e lavagem. A  $\alpha$ -lactose monoidratada de grau alimentício origina-se da lactose bruta redissolvida, cuja solução é tratada com carvão ativado ou bentonita e depois filtrada. O estágio de filtração se repete e, sob resfriamento, são formados cristais de lactose pura, os quais são separados por centrifugação, secos e classificados por tamanho. O produto classificado apresenta partículas regulares com boas propriedades de fluidez. Os cristais retidos nas peneiras apresentam partículas de tamanhos irregulares, exibem pobre fluidez e são submetidos a nova moagem e classificação (GERBRAS, 2002).

A desidratação da forma monoidratada em temperaturas acima de 130°C fornece cristais de  $\alpha$ -lactose para uso farmacêutico. Esta é também obtida pela cristalização de uma solução de lactose supersaturada em temperatura abaixo de 93°C. Se a cristalização ocorrer acima de 93°C, obtém-se a  $\beta$ -lactose. (GERBRAS, 2002).

A Figura 2.2 representa as diferentes alternativas do processo para recuperar lactose partindo do soro de queijo, com adição de bisulfito, carvão ativado e polímero para ajudar na clarificação dos cristais. Observa-se que a pureza da lactose recuperada depende do grau de separação de sais e proteínas contidas na solução do soro concentrado.

SINGH et al. (1991) desenvolveram um processo de cristalização de  $\alpha$ -lactose monoidratada, de graus alimentício e farmacêutico, a temperatura ambiente, a partir do permeado de soro doce. A  $\alpha$ -lactose de grau alimentício foi obtida do soro clarificado, ultrafiltrado, cujo permeado foi concentrado até 30% de sólidos totais. Os cristais foram formados em uma solução de etanol (80% m/m), sob agitação constante, em pH entre 2,5 e 2,75. Foi observada a cristalização de 88% de lactose em 3h. A adição de 1% (m/m) de etanol acidificado e posterior agitação por dez minutos reduziu o teor de cinzas e proteínas ainda presentes. A mistura foi centrifugada e os cristais foram lavados com água fria numa proporção de 10% v/v e posteriormente submetidos a secagem. A  $\alpha$ -lactose de grau farmacêutico foi produzida introduzindo uma etapa de desmineralização do permeado concentrado antes do tratamento com etanol. A cristalização em solução de etanol (72,9% em massa) ocorreu em valor de pH entre 4 e 5. Obteve-se uma pureza de 99,92% (em massa). Por muitos anos, só a lactose de grau farmacêutico foi largamente comercializada, mas após a lactose ganhar emprego em diversos produtos, tornou-se disponível em diferentes graus de pureza. Dados de composições da lactose, com seus respectivos graus de pureza são

relacionados na Tabela 2.3.

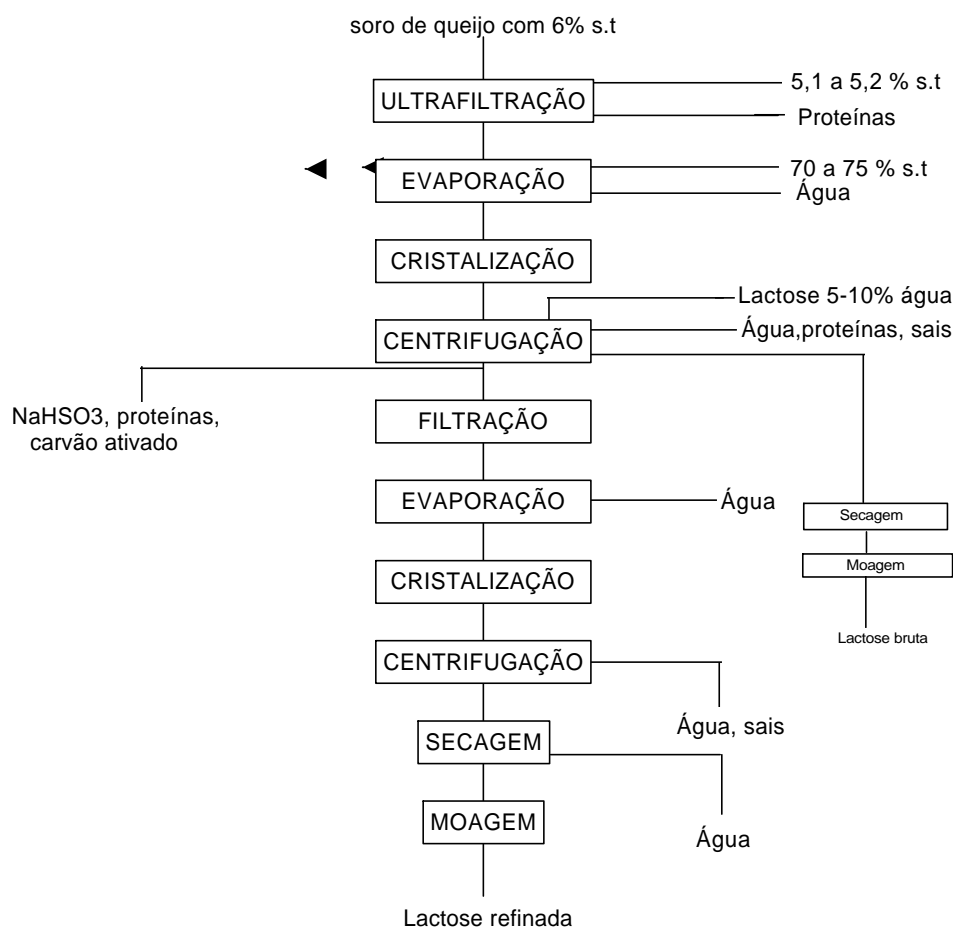


Figura 2.2. Diagrama de blocos para obtenção da lactose (Nickerson, 1976).st: sólidos totais.

Tabela 2.3. Composição (% massa) da lactose comercializada com diferentes graus de pureza<sup>a</sup>

	Fermentativo	Bruta	Alimentício	Farmacêutico
Lactose	98,0	98,4	99,0	99,85
Umidade	0,35	0,3	0,5	0,1
Proteína	1,0	0,8	0,1	0,01
Cinza	0,45	0,4	0,2	0,03
Gordura	0,20	0,1	0,1	0,00
Acidez como Ac. Lático	NDN	NDN	<2	<1

NDN: não determinada normalmente; <sup>a</sup> Morrisey, 1985.

## 2.4 Fundamentos da cristalização

De acordo com Flink (1983), apud MOREIRA (2003), o estado cristalino envolve uma matriz tridimensional ordenada de moléculas, na qual existe periodicidade

e simetria. Todas as moléculas são equivalentes com relação à sua energia de ligação, o que faz com que a mudança do estado cristalino ocorra em uma temperatura fixa. No estado não-cristalino (amorfo ou vítreo) também ocorre a formação de uma rede tridimensional que, no entanto, não se apresenta periódica ou simétrica. Dessa forma, nem todas as moléculas encontram-se igualmente ligadas à rede e a mudança de estado ocorre em uma faixa de temperatura. O estado cristalino corresponde à forma estável do material, isto é, aquele que se desenvolve em condições de equilíbrio. Os materiais não cristalinos são instáveis, sendo formados em condições de não-equilíbrio. Dada a oportunidade, ocorrerá a transição para a forma cristalina, estável.

A cristalização a partir de soluções envolve três etapas fundamentais e sucessivas entre si, se referenciadas a uma única partícula formada, porém simultâneas, se considerado todo o sistema formado por tal evolução. Tais etapas são: *i*) o estabelecimento da força motriz, *ii*) a formação do núcleo ou nucleação (centro) do cristal, e *iii*) o crescimento do cristal.

Desde que haja tempo e energia disponíveis, as condições de equilíbrio atingidas pelo sistema serão determinadas pelos princípios termodinâmicos relacionados à estrutura da solução e aos mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais. Por outro lado, as taxas de transferência de calor e massa associadas ao processo determinarão a velocidade de formação e crescimento dos cristais (MOREIRA, 2003).

#### **2.4.1 Solubilidade e Supersaturação**

A concentração de solubilidade ou de saturação de um soluto em um solvente é definida como a concentração correspondente ao ponto em que o potencial químico do soluto na solução é idêntico ao potencial químico de um cristal puro de tamanho infinito. Essa concentração indica a máxima quantidade de soluto que pode permanecer em solução a uma determinada temperatura. A solubilidade varia com o tipo de soluto, tipo de solvente e temperatura. De modo geral, a maior parte das substâncias exibe um aumento de solubilidade com a elevação da temperatura, como no caso dos açúcares (Hartel, 1992, apud MOREIRA, 2003).

A primeira etapa do processo de cristalização é a geração de um potencial suficiente para que a mesma ocorra, o que está associado à estrutura da solução e ao desenvolvimento da supersaturação. Quando uma solução contém a quantidade total de sólido que é capaz de dissolver, diz-se que está “saturada”. A saturação é um estado de equilíbrio termodinâmico estável entre as fases sólido e líquido.

Mesmo em concentrações superiores à de saturação, os cristais podem não aparecer imediatamente. O sólido pode continuar dissolvido, em uma situação de equilíbrio metaestável, e diz-se que a solução é “supersaturada”. Na realidade, na zona metaestável as taxas de nucleação são muito pequenas e o aparecimento de cristais pode levar anos. Os cristais só se formam de modo espontâneo acima de um determinado coeficiente de supersaturação, onde se inicia a zona lábil.

A supersaturação pode ser criada, em uma solução, de três formas distintas, como indicado de forma esquemática na Figura 2.3. Uma delas é o resfriamento de uma solução não-saturada até um ponto onde a concentração da solução exceda a concentração de solubilidade naquela temperatura (linha AB na Figura 2.3). Outra possibilidade é a evaporação de parte do solvente, o que resulta no aumento da concentração do soluto (linha AC na Figura 2.3). A outra alternativa é a adição de um segundo solvente, no qual o soluto é insolúvel. A mistura resultante tem uma outra curva de solubilidade (representada pela linha pontilhada na Figura 2.3) e a concentração final, mesmo sendo inferior à original devido ao efeito de diluição, será superior à concentração de saturação na mistura de solventes (linha AD na Figura 2.3). Esse efeito é também conhecido por “salting-out” (Hartel, 1992, apud MOREIRA, 2003).

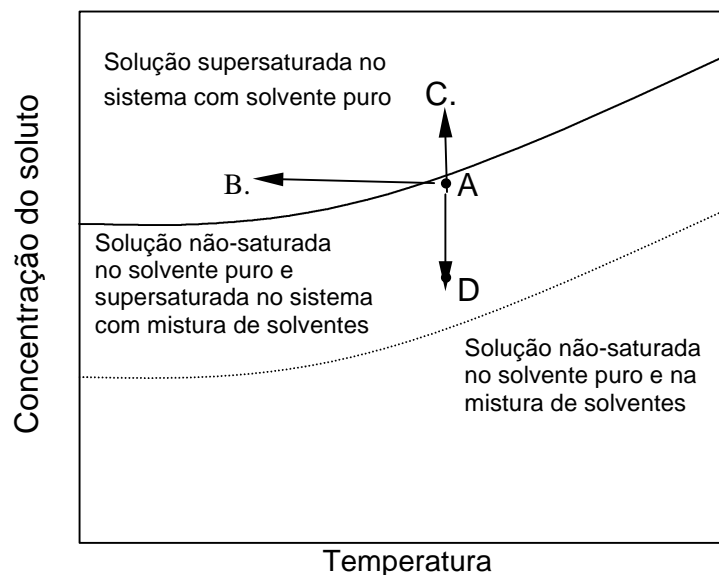


Figura 2.3 – Curva de solubilidade com desenvolvimento da supersaturação em solução por resfriamento (linha AB), por evaporação (linha AC) e pela adição de um segundo solvente (linha AD).

Fonte : Hartel, 1992.

O grau ou coeficiente de supersaturação,  $C_s$ , é dado pela equação (2.1), onde  $C'$

e  $C'^*$  são, respectivamente, a concentração do soluto no sistema e a concentração de saturação na mesma temperatura, expresso em grama por grama de solvente. Os termos  $C$  e  $C^*$  têm, respectivamente o mesmo significado, porém em g/100 g de solução (PEREIRA, 1997).

$$C_s = \frac{C'}{C'^*} = \frac{C(100 - C^*)}{C^*(100 - C)} \quad (2.1)$$

A partir dos dados de solubilidade para a sacarose (Apêndice VI) foram ajustadas correlações empíricas para estimar a solubilidade da sacarose em qualquer temperatura. Para a faixa de temperatura de  $-13^\circ\text{C}$  até  $100^\circ\text{C}$ , BUBNIK et al. (1995), apud MOREIRA, (2003) propõe a seguinte equação:

$$C^* = 64,45 + 8,22 \times 10^{-2} T + 1,62 \times 10^{-3} T^2 - 1,56 \times 10^{-6} T^3 - 4,63 \times 10^{-8} T^4 \quad (2.2)$$

Para a faixa de temperatura de  $100^\circ\text{C}$  até  $145^\circ\text{C}$ , a correlação proposta por SMELIK et al. (1970), apud BUBNIK et al. (1995), é dada pela equação (2.3).

$$C^* = 71,06 + 5,36 \times 10^{-2} T + 6,55 \times 10^{-4} T^2 \quad (2.3)$$

#### 2.4.2 Nucleação e Crescimento dos Cristais

Uma vez atingido um determinado grau de supersaturação, isto é, uma força motriz apropriada, ocorrerá a nucleação, onde os clusters são gerados pela união de unidades elementares até alcançar um tamanho crítico, correspondente à solubilidade de tais partículas, formando-se o núcleo a partir do qual começa a crescer até formar o cristal. A nucleação é um processo que define o tamanho dos cristais do produto e, portanto, influencia suas propriedades físicas. Quanto maior o grau de supersaturação, menor será o tamanho médio dos cristais.

Os mecanismos de nucleação podem ser classificados em nucleação primária homogênea ou heterogênea, ou nucleação secundária originada por cristais, por camada intermediária ou por contato. A nucleação primária é caracterizada pelo nascimento dos cristais na ausência de cristais anteriores; se a solução é absolutamente pura, trata-se de nucleação homogênea, enquanto que na presença de sólidos estranhos trata-se de nucleação heterogênea. Se a nucleação se dá em uma suspensão cristalina (após a introdução de sementes, por exemplo) como é usual em cristalizadores, é denominada secundária.

A nucleação homogênea ocorre apenas em elevadas supersaturações e em soluções muito puras. Nesse processo, minúsculos grupos de moléculas (clusters) crescem até atingir um tamanho crítico, onde as forças atrativas prevalecem

sobre a ação de partículas presentes na solução circundante. A partir deste tamanho, o núcleo permanece estável e continua a crescer (NYVLT et al., 2001).

No processo de nucleação heterogênea a orientação molecular é aumentada com a presença de uma superfície de natureza distinta, como partículas em pó muito finas ou micro-estruturas chamadas “sementes” que facilitam a formação de heteronúcleos. A capacidade de tais partículas para nuclear um cristal depende da ligação entre a estrutura no local da nucleação e a rede cristalina, sendo relacionada com a tensão interfacial relativa entre as três fases (cristal, solução e superfície do sólido).

O processo de nucleação secundária também ocorre em cristalizadores onde há violenta agitação da solução. Nesse caso, o contato entre pedaços de cristais ou entre cristais e partes do equipamento resulta em um processo de micro-atrito, onde partículas microscópicas de cristais são distribuídas na solução, tornando-se núcleos estáveis. Os efeitos da nucleação secundária não têm um modelo termodinamicamente adequado, devido à vários mecanismos e incertezas associadas (NYVLT et al., 2001).

O crescimento dos cristais caracteriza-se pelo aumento de tamanho dos mesmos, podendo ocorrer por adição molecular ou agregação com outro núcleo.

Como já foi dito, os fenômenos de nucleação e crescimento de cristais têm sua origem relacionada com o grau de supersaturação de um sistema, onde a elevada concentração do soluto na solução ou grau de supersaturação é o potencial ou força motriz destes fenômenos. A tabela 2.4 lista as diversas regiões de solubilidade e os fenômenos possíveis de ocorrer em cada uma delas. As regiões metaestável, intermediária e lábil encontram-se acima da curva de saturação, isto é em graus de supersaturação maiores que 1,0 (PEREIRA, 1997).

Tabela 2.4 – Regiões de ocorrência de nucleação e crescimento de cristais em um

sistema soluto-solvente		
Região	Ocorrência de nucleação*	Ocorrência de crescimento
Estável (ou de insaturação)	Não	Não
Metaestável	Improvável	Sim
Intermediária	Provável em presença de cristais já existentes	Sim
Lábil (ou instável)	Provável em presença ou ausência de cristais já existentes	Sim

\* Na ausência de heteronúcleos. Fontes : Mullin, 1972; Pereira, 1997

### 2.4.3 Mecanismos de Cristalização

A cristalização é um processo de criação e aumento de tamanho de partículas. O entendimento de seus mecanismos recai no entendimento do processo de formação do núcleo e do processo de progressivo acoplamento de moléculas na superfície do retículo cristalino, além das peculiaridades do fenômeno difusivo em um sistema cristalizante.

A compreensão completa do fenômeno, em seu aspecto quantitativo requer a resolução da equação da continuidade e da equação da conservação de energia. Além disso, pelo fato de qualquer sistema em cristalização apresentar variabilidade no tamanho de suas partículas, ainda que em um elemento infinitesimal de volume, torna-se necessária a resolução simultânea da assim chamada equação populacional, ou equação da continuidade para números de partículas, desenvolvida primeiramente por Randolph e Larson (1962, 1971) apud MULLIN (1972).

A equação diferencial do balanço de população descreve as variações da densidade de partículas,  $n$ , através do tempo,  $t$ , e da dimensão linear de referência de partícula,  $L_p$ , assumindo ou não a invariabilidade da mesma através dos volumes infinitesimais no interior do sistema considerado. Outros termos passíveis de variação com  $t$  e  $L_p$  na equação geral, são a taxa de crescimento linear,  $G$ , o volume total do sistema,  $V_{total}$ , e os termos relativos ao nascimento e morte das partículas, ocasionados por nucleação, aglomeração e quebra,  $B$  e  $D$ , respectivamente. Desta forma ficam considerados no balanço outros fenômenos responsáveis pela modificação da função densidade de partículas os quais estão muitas vezes presentes num sistema em cristalização, além do fenômeno de crescimento ou cristalização propriamente dita. Equações cinéticas para  $G$ ,  $B$  e  $D$  devem, portanto, ser necessariamente acopladas às equações de balanço para permitir a resolução matemática do sistema. A equação 2.4 é a equação geral de balanço populacional aplicada ao volume global de um sistema (MULLIN, 1972). Nesta equação,  $Q_e$  e  $Q_s$  são taxas volumétricas de alimentação e descarga e  $n_e$  e  $n_s$  são as densidades populacionais do material que entra e que sai do sistema, respectivamente.

$$\frac{Q_e n_e}{V_{total}} + B = \frac{Q_s n_s}{V_{total}} + D + \left[ \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nG)}{\partial L_p} + n \frac{\partial(\ln V_{total})}{\partial t} \right] \quad (2.4)$$

A dimensão de um cristal formado ao longo de um processo de cristalização depende logicamente da velocidade com que este cresce e do tempo disponível para

desenvolver-se. Comumente avalia-se esta velocidade de crescimento calculando-se a taxa específica de deposição de massa na superfície cristalina,  $R_g$ , ou a taxa de crescimento linear do cristal,  $G$ , definidas respectivamente pelas equações 2.5 e 2.6. Nestas equações,  $a_s$  é a área superficial do cristal,  $m_s$  é a sua massa e  $L_c$  é sua dimensão linear de referência.

$$R_g = \frac{1}{a_s} \frac{dm_c}{dt} \quad (2.5)$$

$$G = \frac{dL_c}{dt} \quad (2.6)$$

O valor da taxa média de deposição de massa relativo a uma amostra de cristais é o valor de  $R_G$  de acordo com a equação 2.5 em que  $a_s$  é substituído por  $A_s$ , a área superficial total dos cristais, e  $m_c$  é substituído por  $M_c$ , a massa total de cristais contida na amostra. As duas expressões de taxa de crescimento estão relacionadas entre si através da equação 2.7 em que  $\alpha$  é o fator de forma volumétrico da partícula,  $\beta$  é seu fator de forma superficial e  $\rho$  é a sua densidade. Os fatores de forma (vide apêndice V) estão definidos de acordo com as equações 2.8 e 2.9.

$$R_g = \frac{3\alpha\rho}{\beta} G \quad (2.7)$$

$$m_c = \rho\alpha L^3 \quad (2.8)$$

$$a_s = \beta L_c^2 \quad (2.9)$$

Muitas teorias foram propostas para explicar o mecanismo de cristalização, bem como para prever seu modelo cinético. Geralmente pode-se classificar estas teorias em três categorias:

1) As teorias de energia superficial estão baseadas no postulado de Gibbs (1878) e Curie (1885) apud MULLIN (1972), que diz ser o formato assumido por um cristal em crescimento, à cada instante, aquele que apresenta mínima energia superficial para o volume que instantaneamente a partícula possui. Como cada superfície de um cristal apresenta um valor distinto de energia superficial por unidade de área, a partícula desenvolveria-se segundo um “formato de equilíbrio”.

2) As teorias da camada de adsorção foram desenvolvidas sob a suposição de que uma molécula provinda da fase fluida e recém chegada à superfície do cristal não se fixa imediatamente ao retículo, mas apenas perde um grau de liberdade e torna-se livre para mover-se sobre a superfície.

3) A origem das teorias de difusão remonta aos trabalhos de Noyes e Whitney, os quais consideraram que a deposição de moléculas nas faces de um cristal em crescimento era um processo essencialmente difusivo. Sob a luz de novos fatos Berthoud e Valetton modificaram substancialmente esta hipótese, sugerindo que duas etapas estavam envolvidas, isto é, uma etapa difusional em que o soluto migra do seio da solução para interface de uma certa camada de adsorção, e uma etapa subsequente “de reação química de primeira ordem” em que as moléculas se acomodam no retículo cristalino. Estes dois estágios ocorreriam sob influência de diferentes potenciais de concentração (MULLIN, 1972).

Um cristal, sendo uma entidade tridimensional, apresenta várias faces, as quais unidas por arestas e vértices sob ângulos interfaciais definidos, resultam na conformação externa visível da partícula. Ao crescer, cada uma das faces movimenta-se em uma direção perpendicular a si mesma, dirigindo-se para fora do cristal, de modo que as sucessivas disposições de cada face sejam paralelas umas às outras. Desta forma o cristal, mantém inalterados os ângulos interfaciais. Entretanto sua conformação externa pode modificar-se, isto é, o cristal, pode crescer sem preservar uma similaridade geométrica durante essa evolução. Este é um caso muito freqüente, sendo o cristal que tem comportamento contrário denominado um cristal invariante. Um cristal invariante apresenta exatamente o mesmo formato, qualquer que seja sua dimensão. A alteração da geometria externa durante o desenvolvimento do cristal ocorre devido ao fato de as velocidades de crescimento (movimentação) de suas faces serem diferentes entre si (MULLIN, 1972). A existência de potenciais não homogêneos provoca o crescimento mais rápido em certas direções do que em outras, causando alongações e distorções (FOUST et al., 1982). Além disso, ainda que as condições de crescimento sejam idênticas, as diversas faces de um cristal tendem a se desenvolver com velocidades distintas. Por fim, a velocidade relativa de movimentação, entre duas faces quaisquer, pode sofrer alteração durante o crescimento do cristal. Em geral as faces com menor densidade reticular – a qual está relacionada com a concentração de moléculas na superfície de certos planos internos ao retículo cristalino, chamados planos reticulares possuem velocidades de crescimento maior. O formato de um cristal, variável através de uma geometria espacial típica de seu sistema cristalino, é denominado hábito.

De qualquer forma é muito mais conveniente avaliar-se o desenvolvimento de um cristal através de sua taxa global de crescimento, conforme expresso pelos termos  $R_G$  e  $G$  anteriormente citados (MULLIN, 1972).

Numerosas técnicas têm sido desenvolvidas para quantificação e análise do crescimento de cristais e, numa extensão bem reduzida, da nucleação de sistemas cristalizantes. As técnicas experimentais desenvolvidas para extrair os parâmetros cinéticos do processo são baseados em modelos fenomenológicos e estão intimamente relacionados àquelas utilizadas na engenharia de reações químicas (TAVARE, 1992)

A técnica baseada no assim chamado cristalizador contínuo MSMPR (Mixed Suspension – Mixed Product Removal) tem-se mostrado a forma mais utilizada para estimar quantitativamente as taxas de crescimento e nucleação simultaneamente. Este cristalizador idealizado apresenta uma distribuição uniforme de partículas na suspensão e sua distribuição no produto removido é representativa do volume total, isto é, não ocorre qualquer efeito de classificação no leito das partículas (TAVARE, 1992).

A cinética dos fenômenos de nucleação e crescimento está intimamente relacionada ao grau de supersaturação de um sistema, o que é bastante lógico, desde que a supersaturação é justamente o potencial motriz de tais fenômenos. Outros fatores, entretanto, podem também influenciar a cinética e dentre estes estão o grau de agitação do sistema, a temperatura, o tamanho das partículas e a concentração de partículas na suspensão.

A operação unitária de cristalização insere-se no contexto de um processo industrial de acordo com a Figura 2.4.

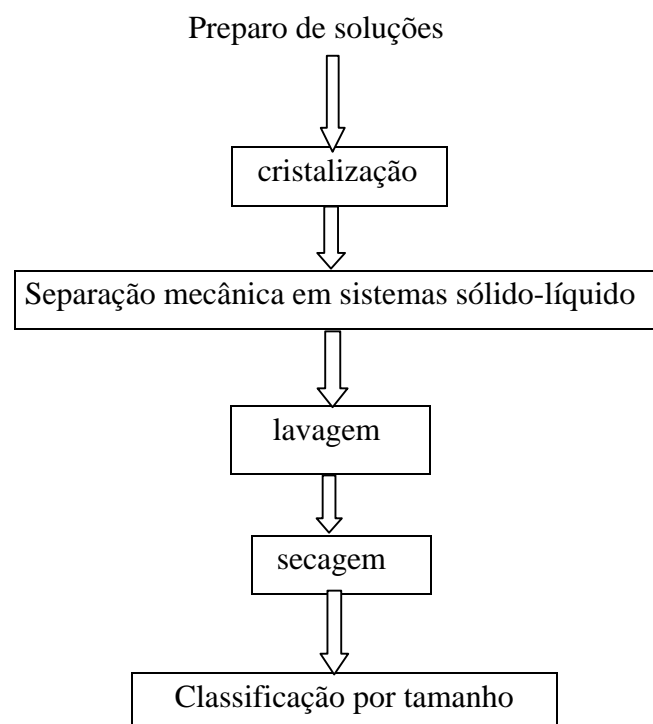


Figura 2.4- Esquema geral do processo de cristalização

## **2.5 Cristalização em Batelada**

### **2.5.1. Características gerais da cristalização em batelada**

A cristalização em batelada tem ampla aplicação na indústria química, farmacêutica e alimentícia, pois é a operação mais simples, seja qual for a escala de trabalho, desde a produção de alguns gramas de cristais até a produção em larga escala.

Esta forma de operação é mais flexível em termos de processamento já que possibilita a produção de vários tipos de produtos em um mesmo equipamento básico, além de permitir a obtenção de cristais dentro de uma ampla faixa de tamanho.

Praticamente não existe um critério econômico que defina um limite de aplicação em que a cristalização em batelada deixe de ser vantajosa; a capacidade de produção não é o critério mais importante neste processamento. Por exemplo, se o produto possui uma baixa velocidade de crescimento e é desejável obter cristais grandes, é mais fácil o controle da operação em um cristalizador em batelada do que em regime contínuo. Adicionalmente, pode-se obter uma distribuição granulométrica mais estreita do que em regime contínuo, pois é possível o uso de artifícios de operação, tal como a dissolução de finos, que consiste em um leve reaquecimento do meio para a dissolução dos cristais mais finos. A massa destes cristais pode ser incorporada nos cristais maiores com o resfriamento natural. Outros exemplos são a utilização de sementeira e o resfriamento programado (WEY, 1993).

Se a curva de solubilidade é tal que, o resfriamento de uma solução, permite a obtenção da quantidade de produto desejada, em geral a primeira escolha é realizar a cristalização em batelada por resfriamento da solução, embora ela não seja a única, nem necessariamente a solução mais econômica, no caso de ser necessária uma unidade de frio de maior porte. O resfriamento pode ser feito na camisa do cristalizador, por serpentinas ou por ambos, embora existam alguns poucos casos de injeção direta na solução, de gás liquefeito para fazer a troca de calor direta. Em outros casos, como no de pequena variação de solubilidade com a temperatura, ou ainda quando se deseja um sal com determinado grau de desidratação, a criação da supersaturação é feita pela evaporação do solvente, seja a vácuo ou a pressão atmosférica (WEY, 1993). Para facilitar a compreensão do que acontece ao longo de uma cristalização em batelada, pode-se imaginar um cristalizador operando por resfriamento não controlado, ocorrendo

somente no processo a nucleação e o crescimento dos cristais. Na Figura 2.5 estão representadas a curva de equilíbrio de um sal, em linha cheia, e a linha de supersaturação máxima, em pontilhado; entre estas duas regiões ocorre a cristalização. A solução inicialmente sub-saturada (ponto A), torna-se saturada em B, iniciando a supersaturação do sistema, que é aumentada pelo processo de resfriamento e alcança seu nível máximo em C, quando ocorre a nucleação. Neste momento a supersaturação do sistema cai e os cristais formados começam a crescer, diminuindo ainda mais a supersaturação do sistema. Se, ao longo do processo ocorrer um aumento da supersaturação, o sistema poderá atingir novamente a curva de supersaturação máxima, gerando novos pequenos cristais, diminuindo o tamanho médio e aumentando a dispersão no tamanho do produto.

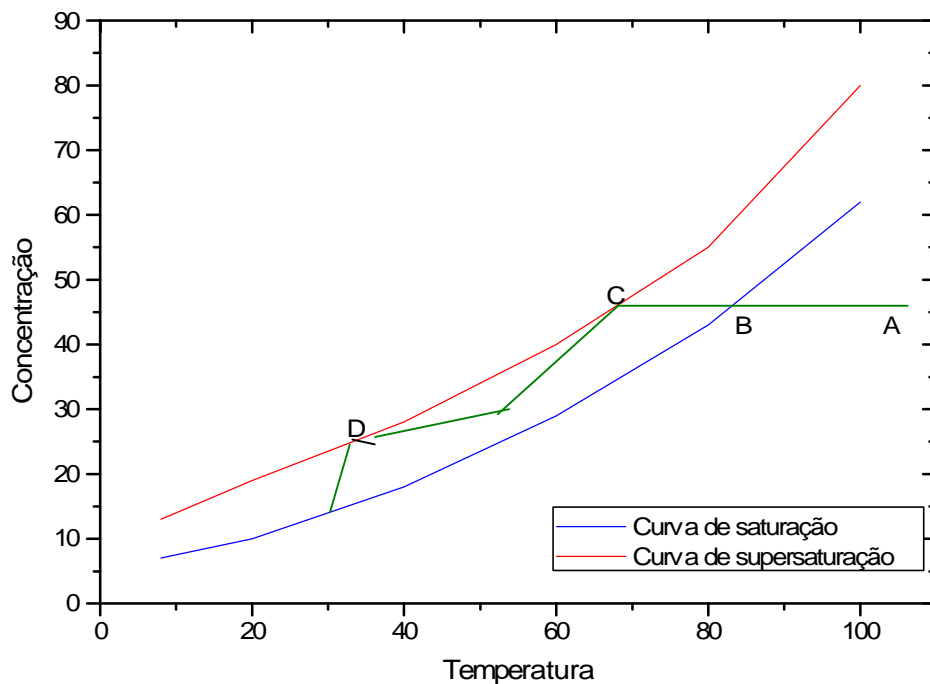


Figura 2.5- Curso de uma cristalização em batelada não controlada.

A análise do processo de cristalização em batelada é mais trabalhosa do que a do regime contínuo, devido à complexidade dos problemas encontrados, oriundos do regime transiente: a área e a massa dos cristais aumentam com o tempo, e a supersaturação varia de forma complexa com o tempo. Assim, para a elaboração de um modelo descritivo, é necessário considerar as equações de conservação, que incluem os balanços de massa, energia e população.

Para a resolução da equação do balanço populacional são necessárias uma condição limite e uma inicial. A condição limite é dada pelo número de cristais na faixa de tamanho dos núcleos,  $n(0,t)$ , assumida igual à do regime contínuo:

$$n(0,t) = n_o(t) = B(t)/G(t) \quad (2.10)$$

Já a condição limite inicial,  $n(L,0)$ , não é muito bem definida. Se a batelada for semeada, pode-se adotar a função de distribuição das sementes. Já em uma batelada não semeada, deve-se lembrar que a nucleação pode ocorrer por diversos mecanismos, de modo que não se pode adotar uma condição inicial para a distribuição granulométrica no tempo zero. Baliga e Larson (1970), citados por WEY (1993) sugerem a distribuição dos cristais em suspensão no momento de seu aparecimento como condição inicial.

Em muitos casos a densidade populacional do sistema em batelada é composta de uma primeira distribuição, fruto da nucleação inicial, que irá crescer com o tempo, e de uma ampla diversidade de tamanhos, fruto da nucleação secundária e crescimento dos cristais.

### **2.5.2. Fatores que afetam a qualidade dos cristais, produtividade e repetibilidade das operações em batelada**

A qualidade dos cristais, produtividade e repetibilidade das operações em batelada podem ser diretamente afetadas pela operação do cristalizador. Os fatores mais importantes são:

1. Ciclo de operação do cristalizador
2. Perfil de supersaturação
3. Semeadura
4. Incrustação
5. Controle da distribuição granulométrica

Cada etapa tem um tempo controlado por sua taxa limite. O tempo de carregamento é função da vazão da bomba de alimentação, a descarga depende da capacidade do filtro ou das centrífugas utilizadas, o tempo de saturação da solução é fruto da capacidade de resfriamento do sistema. Já na etapa de cristalização propriamente dita, pode ser necessário restringir a velocidade de resfriamento (aumentando o tempo de cristalização) de modo a controlar as velocidades de nucleação

e crescimento ou ainda para evitar a formação de incrustação das superfícies de troca de calor (NÝVLT, 1982).

A Figura 2.6 apresenta qualitativamente, a relação entre as velocidades de nucleação e crescimento e entre o tamanho médio dos cristais com a supersaturação. Pequenas variações de um ciclo a outro com supersaturações baixas (tempos de cristalização longos) resultam em pequenas variações no tamanho médio dos cristais, pois a velocidade de crescimento predomina sobre a velocidade de nucleação. Já, para pequenas variações na supersaturação em faixas mais elevadas, pode ocorrer a inversão da cinética dominante, resultando numa grande variabilidade no tamanho final dos cristais. Se o cristalizador for operado com supersaturação elevada, além da possibilidade de uma grande geração de novas partículas, haverá um rápido crescimento dos cristais, podendo com isso ocorrer a formação de inclusões fluidas, comprometendo a qualidade do produto em relação à sua pureza. O fluido ocluso poderá migrar para a superfície durante a estocagem e com isso fundir dois cristais durante a evaporação do solvente, ou ainda quebrar o cristal se ele for levado a um secador com temperatura elevada.

Em uma cristalização em batelada não controlada, a supersaturação varia de forma extremamente aleatória, permitindo o surgimento de diversas novas famílias de cristais por nucleação. Mullin e Nývlt (1971) citados por WEY (1993) estudaram o perfil de resfriamento (ou taxa de evaporação) para que o sistema, uma vez nucleado, permanecesse com supersaturação constante ao longo de todo o ensaio. Supersaturação esta mantida num nível tal que favoreça o crescimento dos cristais em detrimento da nucleação. Considerando apenas o balanço de massa e as cinéticas de nucleação e crescimento, o resfriamento ideal desenvolvido foi aproximado matematicamente pela equação:

$$\frac{(T_i - T)}{(T_i - T_f)} = \left( \frac{t}{t_b} \right)^\gamma \quad (2.11)$$

em que

$\gamma$ : Igual a 3 para ensaios com sementes e a 4 para ensaios sem semente;

$T_i$ : temperatura inicial de cristalização, ou seja, a temperatura em que a solução está saturada;

$T_f$ : temperatura final de cristalização;

t: tempo;

$t_b$ : tempo da batelada.

A faixa de valores de  $\gamma$  é muito pequena, de modo que os perfis de resfriamento são muito semelhantes. O perfil da cristalização em batelada é exatamente o inverso do normalmente praticado na indústria: em geral opera-se com uma vazão constante de fluido de refrigeração fornecido numa dada temperatura. Dados experimentais (Mullin e Nývlt, 1971; Larson e Garside 1973, apud WEY, 1993), revelaram que o controle da supersaturação tem efeito benéfico sobre o tamanho médio dos cristais e na redução do ciclo médio de operação (Jones e Mullin, 1974 apud WEY, 1993). Observaram também uma distribuição granulométrica (faixa de tamanhos) na cristalização de sulfato de potássio sensivelmente estreita.

Uma forma de reduzir a supersaturação no início da cristalização consiste na introdução de sementes no sistema. Nos estágios iniciais da cristalização existem muito poucos cristais em suspensão sobre os quais o material pode se depositar, o que implica no aumento da supersaturação e permite a ocorrência de uma nucleação excessiva.

A maioria dos sistemas possui uma região da zona metaestável em que os cristais podem crescer, mas onde a supersaturação não é suficiente para propiciar a nucleação. Assim, se o sistema puder ser mantido nesta região após a semeadura inicial, haverá apenas o crescimento das sementes. O curso da cristalização com e sem semeadura é representado na Figura 2.7 (MULLIN, 1993).

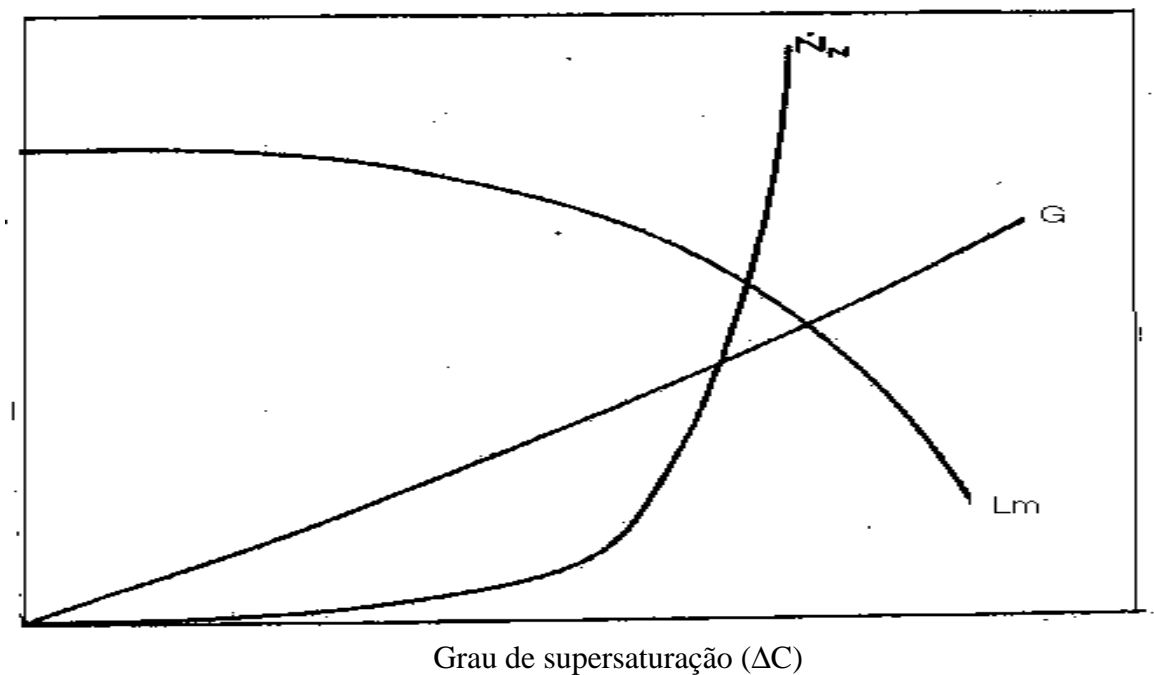


Figura 2.6. Efeito da supersaturação sobre o tamanho médio dos cristais ( $L_m$ ), Velocidade de nucleação ( $N_n$ ), Velocidade de crescimento cristalino ( $G$ ).

Semear um sistema é uma boa alternativa de se promover área para que os cristais cresçam. A massa e o tamanho das sementes estão interligadas: dependem do tamanho que se pretende obter. A equação que rege o sistema é:

$$m_s = \frac{L_s^3}{L_F^3 - L_s^3} \Delta m \quad (2.12)$$

$L_s$  : Tamanho da semente

$L_F$  : Tamanho esperado dos cristais

$m_s$ : Massa de sementes

$\Delta m$ : Massa a ser cristalizada

Portanto, ao selecionar um certo tamanho de cristais para semear o sistema, está-se indiretamente determinando a massa de sementes. Se for necessário um grande aumento no tamanho dos cristais a partir da semente, deve-se semear uma quantidade pequena. Na prática, se a massa for muito maior que a calculada pela equação acima, os cristais crescem pouco, porém, podem resultar em um produto monodisperso, mesmo com o resfriamento natural, como o demonstrou JAGADESH et al. (1996).

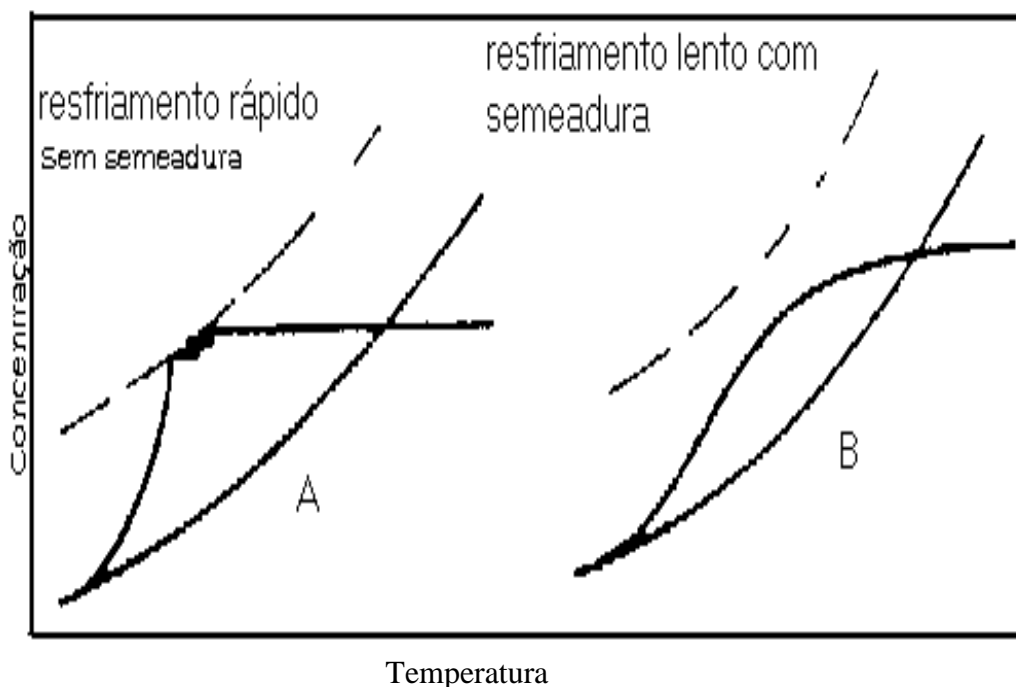


Figura 2.7. Curso da cristalização com sementeadura (A) e sem sementeadura (B).

As sementes a serem adicionadas devem ter uma amplitude de tamanho pequena. Normalmente o tamanho das sementes é selecionado entre duas peneiras

consecutivas. Para remover partículas finas da superfície das sementes, as mesmas devem ser pré-lavadas. Isto é feito com uma solução levemente sub-saturada, isto é, a uma temperatura cerca de 0,5°C acima da saturação, para permitir a dissolução apenas das partículas mais finas. Após a lavagem, são suspensas em solução saturada e rapidamente adicionadas ao sistema. É importante ressaltar que o momento da adição das sementes no cristalizador é quando a temperatura em seu interior está um pouco abaixo da temperatura de saturação da solução, pois não é desejável a dissolução das sementes (WEY, 1993).

Como consequência prática da operação não controlada, durante o resfriamento ou evaporação do sistema pode ocorrer uma supersaturação extremamente elevada, principalmente nas superfícies de resfriamento, gerando sobre ela uma imensa quantidade de pequenos cristais por nucleação. Se os cristais formados não forem arrastados a tempo pela agitação do sistema, os mesmos aderem entre si e à superfície fria, ocasionando incrustação. Uma vez formada a incrustação na superfície, esta servirá de isolante térmico do sistema, e poderá chegando a cair como um bloco dentro do cristalizador, causando danos mecânicos e podendo bloquear a saída do equipamento. A incrustação nas vizinhanças do agitador, além de aumentar o consumo energético pode causar seu desbalanceamento. Nos cristalizadores evaporativos ela ocorre na região de evaporação do solvente, particularmente naquela próxima à interface vapor-líquido. Shock (1983) citado por MULLIN (1993) demonstrou a existência de uma relação direta entre a diferença máxima de temperatura permissível e a largura da zona metaestável em que a incrustação tem início.

A velocidade de incrustação depende não só da diferença de temperatura e da qualidade da superfície de resfriamento (rugosidade) como também das cinéticas de nucleação e crescimento. Como a presença de traços de impurezas pode afetar fortemente essas cinéticas, estas também têm um papel importante na sua formação. Qualquer mudança na composição do licor mãe ou adição de modificadores de hábito podem alterar as características de incrustação, para melhor ou para pior, de modo que é recomendável o teste do sistema antes de colocá-lo em prática (WEY, 1993).

A incrustação pode ter início também em resíduos aderidos na superfície do cristalizador, oriundos da operação anterior. Estes atuam como “sementes” para a incrustação. Assim, o melhor método de remoção consiste na limpeza e aquecimento da superfície. Para minimizar a incrustação recomenda-se:

- Aumentar a agitação até um nível adequado à remoção dos cristais da

superfície de resfriamento. Porém existe um limite prático além do qual poderá acontecer uma quebra significativa dos cristais.

- Reduzir o gradiente de temperatura entre o meio e a superfície fria, resultando no aumento do tempo da batelada.
- Utilizar um sistema com raspador para remover periodicamente parte da incrustação formada; ou ainda utilizar um sistema de ultra-som.
- Semear adequadamente o sistema, como discutido anteriormente.
- Utilizar um sistema de resfriamento duplo trabalhando alternadamente: quando a incrustação ocorre no primeiro elemento, o líquido refrigerante é desviado ao segundo elemento, podendo então ser passado líquido quente no primeiro sistema para dissolver a incrustação.
- Utilizar a injeção direta de gás liquefeito que absorve o calor e é vaporizado. Neste caso o gás emergente pode ser coletado, comprimido e re-injetado no cristalizador.
- Trabalhar com dois cristalizadores em série (NÝVLT, 1991): a incrustação reduz a eficiência de troca térmica e conseqüentemente, alonga o tempo da batelada. Neste caso opera-se o primeiro estágio até a temperatura em que ocorre a incrustação; neste momento transfere-se a carga para outro cristalizador, que possui superfície de troca limpa, melhorando o rendimento global da troca térmica e, conseqüentemente reduzindo o tempo global da batelada. Neste sistema, o primeiro cristalizador tem sua etapa posterior, a limpeza, realizada ao mesmo tempo em que o segundo está operando.

Não é raro que a distribuição granulométrica do produto tenha a presença de muito material fino que, além de não atender a especificação do produto e aumentar o coeficiente de variação da distribuição, muitas vezes onera a separação do produto (passa a ser necessária uma centrifugação ao invés da filtração).

As duas tecnologias mais importantes referentes ao controle da distribuição granulométrica são a sua obtenção direta e a destruição dos finos formados. A obtenção direta, consiste basicamente em planejar a operação de modo a separar claramente a nucleação da etapa de crescimento, ou seja nuclear ou semear e em seguida operar com baixas supersaturações.

Para sistemas em que, apesar do controle da operação, ainda ocorre uma nucleação excessiva, a alternativa é a destruição dos finos durante a batelada. A Figura 2.8 apresenta uma curva de distribuição de tamanho de cristais com e sem destruição de

finos obtida por Zip e Randolph (1989), citados por WEY (1993).

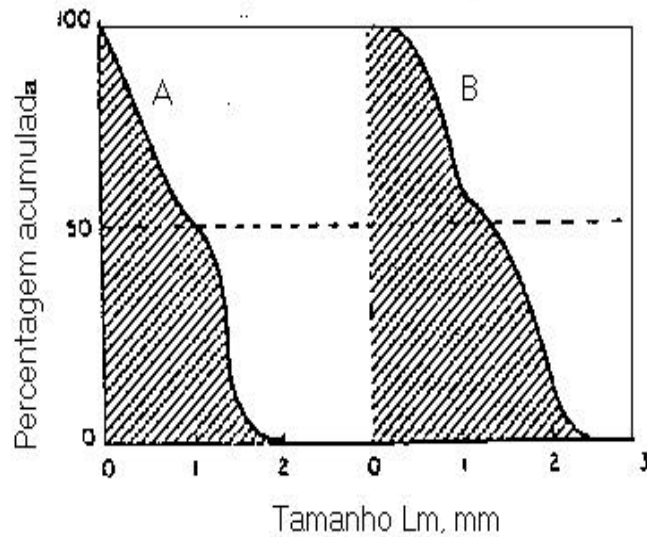


Figura 2.8. Curva de distribuição de tamanho com destruição (A) e sem destruição (B) de finos.

A separação foi feita com base na lei de Stokes da sedimentação, através do controle da velocidade do fluxo ascendente em um tubo afilado, em cujo topo os finos eram removidos do sistema. Os cristais maiores sedimentavam de volta do sistema agitado. O material fino era destruído por aquecimento brando, retornando ao cristizador.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, do Centro de Microscopia Prof. Dr. Celso Abbade Mourão, do Departamento de Química e Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista, UNESP – Campus de São José de Rio Preto, SP, e no Laboratório de Processos de separações do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

#### 3.1 Matéria-prima para preparo de amostras

Para os experimentos de solubilidade, foram utilizadas  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose (grau analítico, Sigma, USA), água deionizada e etanol anidro (grau analítico). A lactose e suas variantes foram secas a vácuo, a 55°C, antes de serem usadas nos experimentos de solubilidade.

Para os experimentos de elevação do ponto de ebulição e cinética de cristalização, foi utilizada  $\alpha$ -lactose monoidratada (grau analítico, Vetec, Brasil) adquirida em embalagens de 20 kg. As soluções foram preparadas em água destilada.

#### 3.2 Curvas de solubilidade

A solubilidade da lactose em água foi determinada nas temperaturas de (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90)°C. Também foi determinada a solubilidade da lactose em misturas etanol-água com teores de etanol, em massa, de (0, 10, 20, 40, 60, 80 e 100)%, nas temperaturas de (30 e 40)°C.

A Figura 3.1 apresenta um desenho esquemático da montagem experimental utilizada para as medidas de solubilidade, com três células de equilíbrio encamisadas, de 50 cm<sup>3</sup> cada uma, e que eram carregadas com misturas lactose-água e lactose-água-etanol em diferentes concentrações. A quantidade de solvente adicionada a cada célula

era determinada por pesagem, em balança analítica (GEHACA, BG 2000, Brasil). Após o solvente ter alcançado a temperatura desejada adicionava-se lactose a cada uma das células, em quantidade suficiente para que houvesse um excesso relativo ao valor esperado de solubilidade.

A temperatura, com precisão de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , em cada célula era controlada por um banho termostático (Marconi, MA 184, Brasil), com água circulando através da camisa. Mantendo-se a temperatura constante, as fases líquida e sólida eram agitadas por 24 h e mantidas em repouso por outras 24 h, permitindo assim que o sólido não dissolvido sedimentasse no fundo das células.

Cuidadosamente eram retiradas amostras do sobrenadante de cada célula de equilíbrio, usando pipetas condicionadas em temperatura levemente superior à da solução para evitar a precipitação. A concentração de lactose no sobrenadante foi determinada por evaporação lenta do solvente, em estufa (Marconi, MA 030, Brasil), a  $105^{\circ}\text{C}$  e pressão atmosférica, até que o precipitado de lactose alcançasse peso constante.

Cada valor experimental foi resultante de duas ou três medidas efetuadas de acordo com os seguintes critérios:

- a) Se a solubilidade experimental fosse menor que 0,2 g de lactose/ 100 g de água, então o máximo desvio (da média), deveria ser menor que 3%;
- b) Se a solubilidade estivesse entre (0,2 e 10) g de lactose/100 g água, então o desvio padrão das repetições deveria ser menor que 0,005;
- c) Para solubilidades maiores que 10 g de lactose/100 g de água, então a relação ( $2 \times \text{desvio padrão/solubilidade}$ ), deveria ser menor que 0,001.

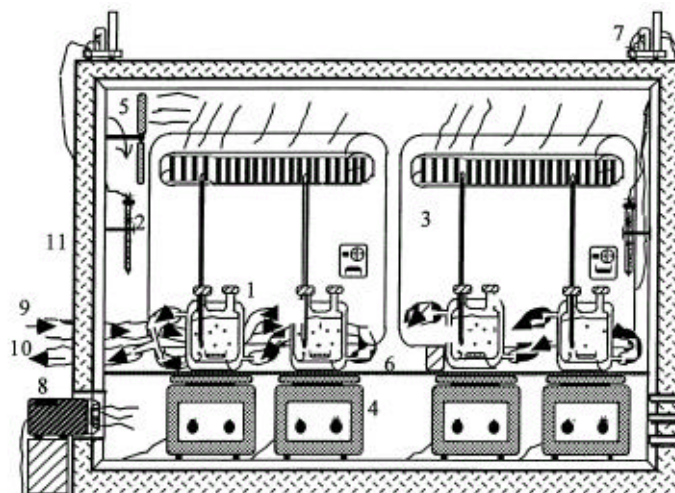


Figura 3.1. Montagem do equipamento para determinação da solubilidade.

### **3.2 Elevação do ponto de ebulição de soluções de lactose**

Soluções de lactose foram preparadas com água destilada em concentrações de (12,7 a 68,4)% de lactose (em massa).

Um diagrama esquemático do aparelho usado nos experimentos é mostrado na Figura 3.2. O equipamento é constituído por um frasco de vidro de fundo plano (F) com três aberturas (bocais), situado sobre uma chapa aquecedora com agitador magnético (Fisatom, São Paulo, Brasil). A solução era introduzida no frasco por meio do tubo A e aquecida até alcançar a temperatura de ebulição. A partir daí, estabelecia-se um fluxo de recirculação entre os tubos B e C. O vapor liberado da superfície líquida escoava através do tubo B, causando o aquecimento de um termopar instalado no topo desse tubo e que era conectado a um transmissor de temperatura (SMAR, TT302, SP, Brasil). Partículas líquidas eventualmente arrastadas eram retidas no compartimento D e retornadas ao frasco F, permitindo a entrada do vapor no condensador de refluxo, R. Após condensação, este também retornava ao frasco F através do tubo C, onde a válvula V era utilizada para regular a taxa de recirculação, de modo a manter a concentração da solução constante.

O condensador foi conectado a uma bomba de vácuo, permitindo a variação da pressão na faixa de (18,2 a 702) mm Hg(abs). Transmissores de pressão diferencial (SMAR, SP, Brasil) foram usados para medir a pressão estática em duas posições diferentes no tubo de vácuo. Um registrador de dados (HP, modelo 75.000-B), uma interface (HP-IB) e um computador com programa de aquisição de dados escrito em IBASIC monitoraram a temperatura e pressão com precisões de 0,6 °C e 4,3 mPa, respectivamente.

Em cada experimento, uma amostra de solução de lactose de 180 mL foi introduzida dentro do recipiente de ebulição. O fluxo de água de resfriamento foi iniciado no condensador de refluxo, o nível de vácuo foi ajustado com uma válvula reguladora, a agitação foi iniciada e o fluido foi aquecido lentamente. A temperatura e a pressão foram então registradas continuamente e os valores finais para o ponto de ebulição da solução e a pressão associada foram obtidos após as leituras permanecerem constantes pelo mínimo de cinco minutos. Para garantir a constância da concentração da solução de lactose, o aquecimento foi periodicamente suspenso, o recipiente foi resfriado até a temperatura ambiente e uma amostra de fluido foi removida para medição de sua concentração. As concentrações de lactose na solução foram determinadas por refratometria (Marconi, 971935, Brasil), a 25°C.

O procedimento foi repetido para pressões crescentes, até próximo da pressão atmosférica, permitindo medições de pontos de ebulição em diversas pressões com a mesma concentração da solução. Para as soluções de diversas concentrações, o procedimento anterior foi repetido.

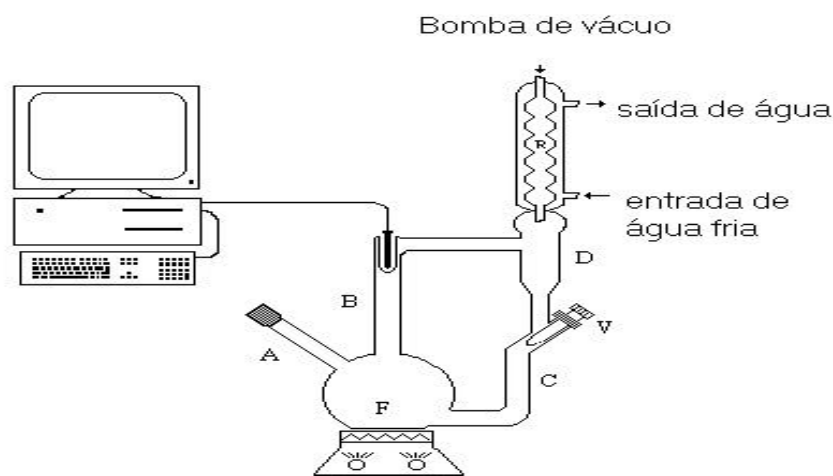


Figura 3.2. Diagrama esquemático do aparelho usado para medir a elevação do ponto de ebulição.

### **3.4 Preparo das sementes para o cristalizador**

As sementes foram preparadas partindo-se de uma amostra de 100 gramas de lactose, seca em estufa a 105°C por 4 a 6 h. Essa amostra foi guardada em frasco hermético e submetida a peneiramento, sendo a fração com diâmetro médio entre (325 e 400) mesh (0,041 mm) utilizada para a semeadura no cristalizador.

A semeadura foi feita com base na concentração de lactose na solução de partida no cristalizador. Utilizando o valor da pressão de vácuo no evaporador e a tabela de vapor de água, as temperaturas de saturação da lactose eram conferidas. As concentrações iniciais na câmara de cristalização estavam em torno de 60% m/m. A cristalização induzida apresenta a vantagem de levar à formação de cristais com diâmetro uniforme e de pequeno tamanho.

### **3.5 Cinética de cristalização**

As soluções aquosas com 50% (m/m) de lactose, preparadas em recipientes (12 L) de aço inoxidável foram submetidas a um pré-aquecimento em estufa, até alcançar uma temperatura entre (90 e 95)°C, de forma a garantir a dissolução completa da

lactose. Amostras desta solução eram retiradas para medir o valor de pH e para quantificação do teor de lactose por refratometria.

Os experimentos de cristalização foram realizados em um cristalizador tipo batelada, em escala piloto, constituído de uma unidade de concentração a vácuo com capacidade para cerca de 13 L de solução, com aquecimento indireto por meio de serpentinas de vapor de água, e por um cristalizador propriamente dito, dotado de um sistema de agitação, com velocidade constante de 89 rpm, e serpentinas para circulação de água de resfriamento, proveniente de um banho termostatizado com circulação forçada.

O equipamento, representado na Figura 3.3, era instrumentado com termopares para medição da temperatura no evaporador e no cristalizador, além de um manômetro para indicação da pressão no evaporador.

A unidade de evaporação era carregada com 6,5 L da solução de lactose pré-aquecida, a qual era concentrada até atingir uma temperatura na câmara de evaporação de 90°C, correspondente a uma concentração em torno de 60% (m/m). Após de alcançar a concentração, a solução concentrada era descarregada na unidade de cristalização onde era controlado o pH para o valor desejado utilizando ácido láctico 0,1 N. Em seguida, a solução era resfriada lentamente até atingir o grau de supersaturação pré-definido.



Figura 3.3. Cristalizador utilizado nos experimentos.

Uma vez alcançada a supersaturação, as sementes eram adicionadas na concentração desejada e iniciava-se o resfriamento sob agitação constante (89 rpm), até alcançar as diferentes temperaturas de operação no cristalizador de acordo aos tratamentos descritos pela metodologia de superfície de resposta. As taxas de

resfriamento foram mantidas em torno de 15°C/h, sendo controladas pela regulagem do fluxo de água de resfriamento e da temperatura do banho termostaticado.

Depois de iniciada a cristalização, foram retiradas do cristalizador uma média de dez amostras de 10 mL de magma (solução-mãe e cristais) de cada experimento, utilizando seringas descartáveis. As três primeiras amostras foram tomadas a 15, 30 e 45 minutos, tempo no qual ocorria a maior porcentagem da cristalização. As amostras seguintes foram tomadas a cada trinta minutos. Os tempos de operação do cristalizador oscilaram ao redor de duas a cinco horas, dependendo da temperatura de trabalho (para maiores temperaturas o tempo era menor, devido à concentração de equilíbrio ser mais alta).

As amostras de magma eram colocadas em tubos de centrífuga, pesadas e centrifugadas a 4500 rpm (centrífuga FANEM, modelo 215, Brasil) durante 10 minutos para a separação das fases sólida (cristais) e líquida (solução-mãe). Os cristais separados do sobrenadante foram lavados com álcool etílico anidro e filtrados a vácuo. O papel de filtro contendo os cristais era seco em estufa a vácuo, a 55°C por 24 horas.

O curso da cristalização foi seguido com a quantificação do teor de lactose no sobrenadante de cada amostra por refratometria. Obtinha-se, assim, dados de concentração da solução em função do tempo de operação do cristalizador.

### **3.6 Pureza dos cristais obtidos**

Para determinação do teor de pureza dos cristais de lactose produzidos no cristalizador, a lactose foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE- troca iônica), usando o cromatógrafo Jasco (modelo PU-980, série C3902968, Japão) e detector de índice de refração (Shodex, RI-72), com controle de temperatura (Dionex, SHT 585), com pressão de trabalho de até 80 kg/cm<sup>2</sup> e pressão máxima de 200 kg/cm<sup>2</sup>. A separação foi alcançada empregando uma coluna cromatográfica de troca iônica (Supelco, 5 µm, 250 mm x 4,6 mm de diâmetro). A fase móvel foi uma solução de acetonitrila:água em proporção de 15:85 (m/m). As análises foram realizadas isocráticamente a uma vazão de 1,2 mL/min, a 30°C.

Para construção da curva analítica foram preparadas cinco soluções de α-lactose monoidratada (Sigma, grau analítico) em concentrações de (5, 10, 20, 25, 30) mg/mL, usando como solvente a solução de acetonitrila/água a 15% de acetonitrila (em massa), em balões de vidro (25 mL). Amostras de 100 µL de solução eram injetados no

cromatógrafo, mantendo-se a temperatura em 30°C e vazão da fase móvel em 1,2 mL/min na coluna durante dez minutos. Essas análises foram feitas em duplicata.

Partindo de amostras de cristais coletadas durante os experimentos foram preparadas soluções de concentração aproximada de 30 mg/mL. As concentrações reais foram determinadas por CLAE e de uma curva analítica. A relação das áreas correspondentes levou ao teor de pureza dos cristais obtidos, segundo a equação (3.1).

$$P = \frac{A_c}{A_p} * 100 \quad (3.1)$$

P = Pureza dos cristais obtidos em porcentagem,

$A_c$  = Área do cromatograma para os cristais de  $\alpha$ -lactose obtidos experimentalmente, e

$A_p$  = Área do cromatograma para os cristais de  $\alpha$ -lactose padrão.

### **3.7 Microscopia ótica**

Análises por microscopia ótica dos cristais foram realizadas para determinar o diâmetro médio dos cristais, os fatores de forma e a cinética de crescimento dos cristais. Empregou-se um microscópio óptico (Olympus, DXC-107A, Alemanha) acoplado a um sistema de análise de imagens Image-Pro-Plus (Media, Cybernetics). O sistema computadorizado permitiu a digitalização das imagens que foram analisadas pelo software Image-Pro-Plus para Windows (v. 4.5, Media Cybernetics).

As amostras de cristais coletadas em função do tempo de cristalização, já secas de acordo com o procedimento descrito no item 3.6, eram colocadas sobre lâminas de vidro e ajustadas ao microscópio ótico. Para cada amostra foram selecionados e fotografados dez campos visuais, utilizando um aumento de 10X e escala de 50  $\mu$ m. Em cada um dos campos fotografados foram selecionados 10 cristais para determinação do diâmetro médio. Foram realizadas duas leituras para o comprimento de cada cristal, totalizando 200 leituras a partir das quais era determinado o diâmetro médio dos cristais contidos em cada amostra.

### **3.8 Delineamento experimental**

Os ensaios para análise da cinética de cristalização foram conduzidos com o objetivo de determinar a influência das variáveis temperatura e pH do magma e da concentração de sementes adicionadas ao magma sobre a velocidade da cristalização, o crescimento dos cristais e rendimento do processo. Para tanto, a série de experimentos iniciais foi estabelecida de acordo com um planejamento fatorial  $2^3$ , onde cada uma das três variáveis consideradas foi testada em dois níveis, como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Série de experimentos iniciais, em um fatorial  $2^3$

Experimento	Variáveis		
	Temperatura (°C)	pH	% Sementes
1	15	4	0,05
2	15	4	0,15
3	15	5	0,05
4	15	5	0,15
5	30	4	0,05
6	30	4	0,15
7	30	5	0,05
8	30	5	0,15

A partir dos resultados iniciais, decidiu-se pela manutenção de um valor fixo para a proporção de sementes adicionadas (0,15%, em massa). Foram, então, realizados experimentos adicionais, de acordo com um planejamento central composto considerando como variáveis independentes a temperatura e o pH do magma. Esse planejamento é compatível com a metodologia de superfícies de resposta para otimização das respostas. Os experimentos realizados nessa segunda fase são indicados na Tabela 3.2.

É importante ressaltar que o planejamento central composto com duas variáveis independentes prevê a realização de dez ensaios experimentais. Entretanto, considerando os níveis adotados para as variáveis e que o experimento 10 já havia sido realizado na etapa anterior, o mesmo não foi repetido.

Tabela 3.2. Série de experimentos finais, obedecendo a um planejamento central composto.

Experimento	Variáveis	
	Temperatura (°C)	pH
9	30	2
10*	30	4
11	50	2
12	50	4
13	25,8	3
14	54,1	3
15	40	1,6
16	40	4,4
17	40	3,0
18	40	3,0

\* Experimento já realizado e não repetido. Concentração de sementes: 0,15% m/m.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Dados de solubilidade da $\alpha$ -lactose e da $\beta$ -lactose

As concentrações iniciais, (CI), expressas em massa de lactose por massa de água, usadas para obtenção dos dados de solubilidade na faixa de temperatura estudada, são apresentados na tabela 4.1 para a  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose.

Tabela 4.1. Dados de concentração inicial de  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose (g lactose /g água)

T (° C)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
CI ( $\alpha$ )	0,16	0,28	0,32	0,42	0,62	0,67	0,82	1,15	1,83
CI ( $\beta$ )	0,62	0,30	0,36	0,40	0,46	0,64	0,88	1,05	1,30

A tabela 4.2 apresenta os dados experimentais de solubilidade da  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose expressos como a relação entre a massa de  $\alpha$ -lactose (g) e o volume da solução (100 mL) bem como para a  $\alpha$ -lactose em massa de lactose (g) por 100 gramas de água.

Na figura 4.1 estão representados os dados de solubilidade para  $\alpha$ -lactose, obtidos experimentalmente e os dados reportados por FOX em (1997). Para  $\alpha$ -lactose, observa-se que a elevação da temperatura do sistema aumentou o conteúdo de lactose na água, ou seja, aumentou a solubilidade da lactose. Este comportamento está de acordo com o relatado por FOX (1997) para a lactose, em temperaturas de (0, 15, 25, 39, 50, 90 e 100)°C. Verificou-se também que entre as temperaturas de (70 e 90)°C a solubilidade aumentou rapidamente. Deve-se notar que a solubilidade da lactose em água é relativamente baixa quando comparada com a de outros açúcares (vide apêndice VI).

A lactose é constituída por uma mistura dos isômeros  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose, que apresentam diferenças tanto na forma do cristal quanto na solubilidade, sendo que a mutarrotação da  $\alpha$ -lactose em  $\beta$ -lactose é um fator que afeta sua solubilidade. Por exemplo, quando  $\alpha$ -lactose é dispersa em excesso em sua própria solução aquosa, uma quantidade definida de  $\alpha$ -lactose é dissolvida, e este valor inicial corresponderá à

solubilidade verdadeira da forma  $\alpha$ . Se, com o tempo, ocorrer um aumento da solubilidade da  $\alpha$ -lactose na solução, este fenômeno será devido à mutarrotação do isômero  $\alpha$  em  $\beta$ . Tem-se assim uma insaturação da solução que era saturada em relação à forma  $\alpha$ -lactose. Conseqüentemente maior quantidade de  $\alpha$  será dissolvida, até que um novo estado de equilíbrio seja alcançado, e então um outro dado de solubilidade será obtido, a solubilidade final.

Com uma posterior adição de  $\alpha$ -lactose, ocorrerá a cristalização do açúcar, que é uma etapa integrante do seu processo de purificação do soro de queijo. A cristalização induzida da lactose ocorre em uma concentração 1,6 vezes maior que o seu valor de solubilidade final, na temperatura correspondente. O fenômeno para a  $\beta$ -lactose é semelhante ao descrito acima para a  $\alpha$ -lactose, sendo a variação da solubilidade de equilíbrio neste caso uma função polinomial da temperatura, como visto na figura 4.2. Deve-se ressaltar que os valores de solubilidade inicial da  $\beta$ -lactose foram elevados quando comparados com os valores correspondentes nas mesmas condições para a  $\alpha$ -lactose.

Para verificar a forma da lactose presente no equilíbrio em ambos experimentos amostras de lactose, obtidas pelo procedimento descrito no tópico 3.2, eram retiradas e analisadas no microscópio ótico e suas formas comparadas com as formas de lactose padrão.

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam o comportamento da  $\alpha$ -lactose em misturas de etanol-água às temperaturas de (30 e 40) °C, respectivamente. Observa-se, em ambos os casos, uma diminuição muito rápida da solubilidade da lactose com o aumento do teor de etanol na mistura. A  $\alpha$ -lactose apresentou uma solubilidade quase nula quando foi misturada com etanol absoluto de alta pureza, razão pela qual o etanol foi utilizado como solvente de lavagem no processo de filtração (vide tabela 4.3). Em adição, o etanol é amplamente utilizado, a nível industrial, para manter suspensas as sementes a serem adicionadas nos processos de cristalização induzida.

Os dados de solubilidade para a  $\alpha$ -lactose e para a  $\beta$ -lactose nas temperaturas de (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90)°C e para a  $\alpha$ -lactose nas misturas etanol/água nas concentrações de (20, 40, 60 e 80) % m/m de etanol, a (30 e 40) °C, foram ajustados a um modelo polinomial (equação 4.1), mediante o programa estatística 5.5, usando regressão linear pelo método GML para avaliação dos parâmetros D, E, F, G.

$$S = D + ET + FT^2 + GT^3 \quad (4.1)$$

Em que:

S = Concentração de equilíbrio de lactose na água (g de lactose/100 g água),

D, E, F, G = Constantes do modelo,

T = Temperatura das soluções de lactose-água (°C).

A tabela 4.4 apresenta os valores para as constantes D, E, F, G e coeficiente de determinação ( $R^2$ ), para os casos avaliados com o modelo. Observa-se que para os sistemas lactose-água e lactose-etanol o modelo polinomial proposto se ajusta muito bem aos dados experimentais, tal como indicam os altos valores do coeficiente de determinação ( $R^2=0,999$ ). Por tanto este modelo prediz com grande exatidão os resultados experimentais.

Tabela 4.2 Dados de solubilidade de  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose em água

T(°C)	S $\alpha^*$ (g/100 g Sln)	S $\alpha$ (g/100 g água)	S $\beta^*$ (g/100 g Sln)
10	12,722	14,576	11,545
10	12,869	14,770	11,545
10	12,657	14,491	11,545
20	18,651	22,927	17,361
20	18,885	23,282	17,532
20	18,281	22,371	17,361
30	22,324	26,480	20,735
30	22,050	26,140	20,426
30	21,190	25,050	20,735
40	27,703	34,614	28,893
40	27,521	34,435	28,667
40	27,890	35,017	28,893
50	34,820	48,426	35,976
50	34,652	48,854	38,425
50	34,425	49,029	35,976
60	43,927	63,064	51,044
60	43,205	61,861	47,515
70	52,779	83,511	57,010
70	58,598	82,915	57,120
80	65,927	122,182	69,231
80	63,860	115,762	68,985
90	82,474	157,016	82,369
90	84,281	156,894	82,369

S $\alpha$  = Solubilidade em g  $\alpha$ -lactose/100 g água. S $\alpha^*$  = Solubilidade em g  $\alpha$ -lactose/100 g solução.  
S $\beta^*$  = Solubilidade em g  $\beta$ -lactose/100 g solução.

Tabela 4.3 Dados de solubilidade da  $\alpha$ -lactose em misturas etanol-água a 30°C e 40°C

Repetição	% etanol /100 g Sln	S <sub>30</sub> (g/100 g Sln)	S <sub>40</sub> (g /100 g Sln)
1	10	15,757	21,229
2	10	15,787	20,927
1	20	10,205	14,943
2	20	10,292	15,380
1	40	3,790	5,887
2	40	3,916	5,893
1	60	1,107	1,577
2	60	1,060	1,843
1	80	0,159	0,180
2	80	0,203	0,204

S<sub>30</sub>=Solubilidade de lactose em misturas etanol-água à temperatura de 30 °C, g/100 g Sln).

S<sub>40</sub>= Solubilidade de lactose em misturas etanol-água à temperatura de 40 °C, g/100 g Sln).

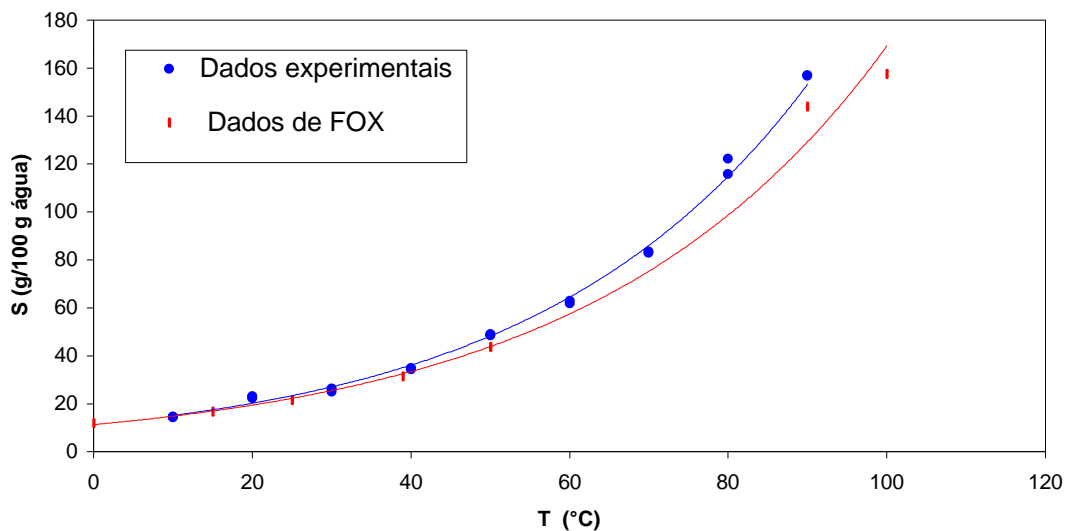


Figura 4.1. Curva de solubilidade da  $\alpha$ -lactose; (●) dados experimentais deste trabalho, ( ) dados de Fox (1997).

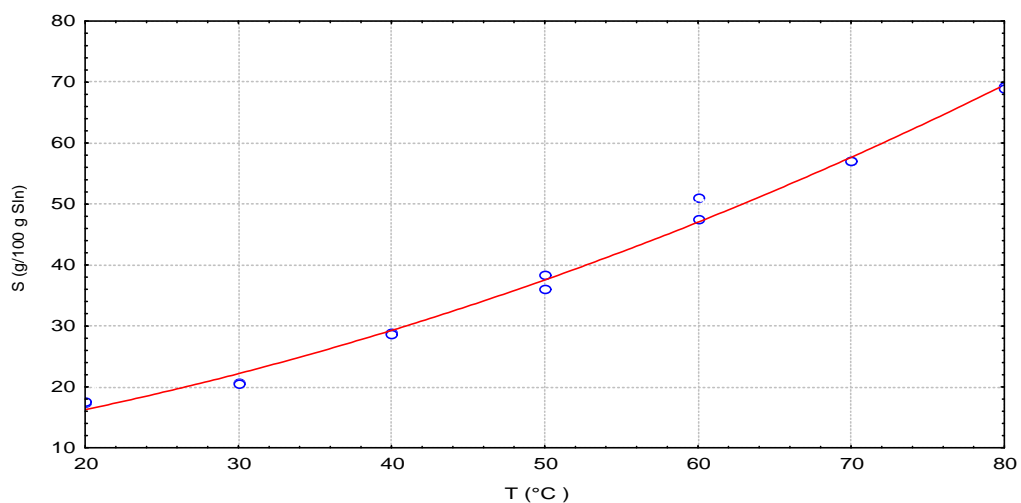


Figura 4.2. Curva de solubilidade da  $\beta$ -lactose

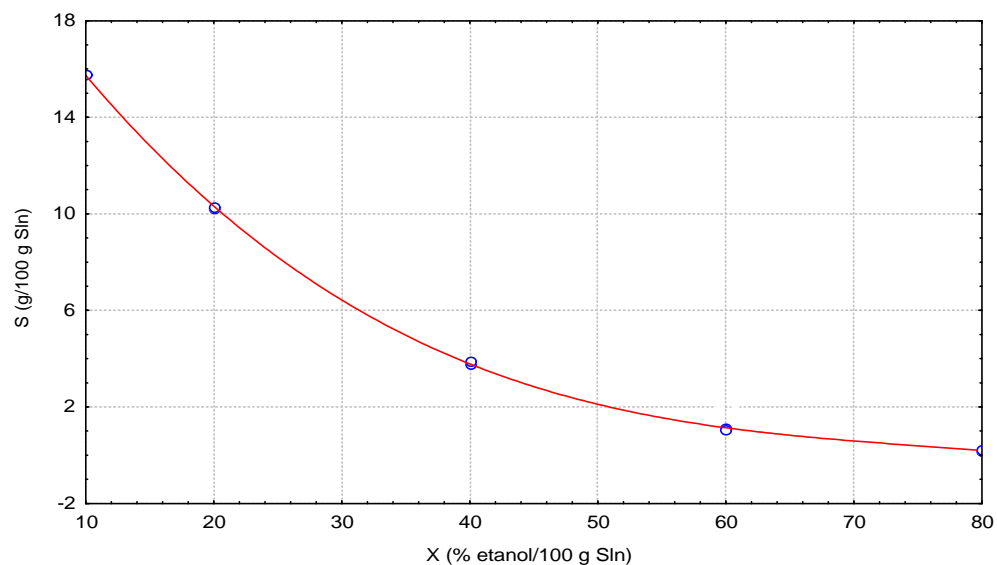


Figura 4.3. Curva de solubilidade de misturas lactose-etanol-água a 30°C

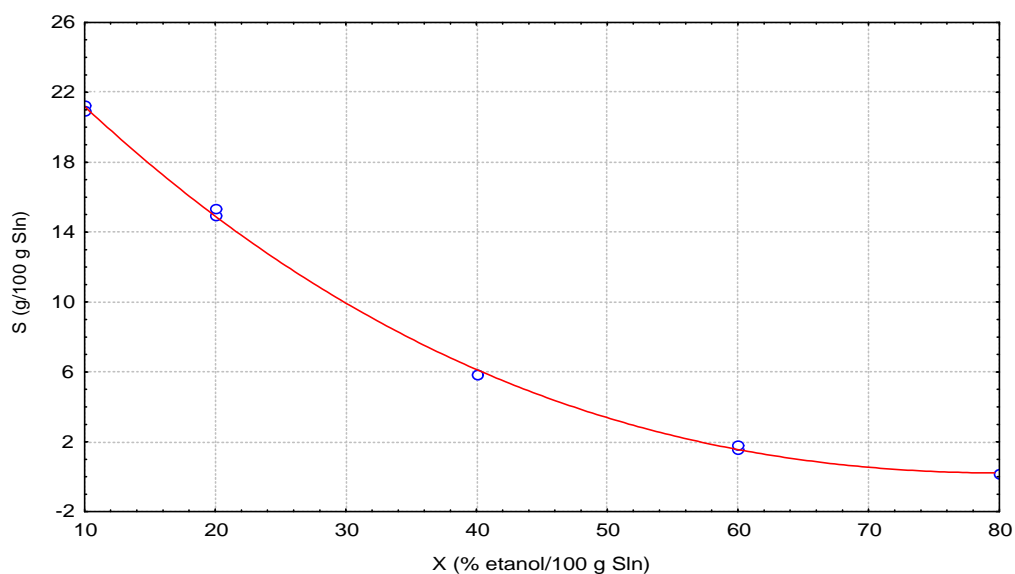


Figura 4.4. Curva de solubilidade de misturas lactose-etanol-água a 40°C

Tabela 4.4. Modelos para predição da solubilidade.

Sistema	Modelo	R <sup>2</sup>
α-lactose-água	$S = 7,424426 + 0,896002 * T - 0,0156929 * T^2 + 0,0002697 * T^3$	0,99908
β-lactose-água	$S = 8,008536 + 0,294326 * T + 0,005931 * T^2$	0,99675
α-lac-Et-água	$S_{30} = 22,95087 - 0,8201996 * X + 0,0103527 * X^2 - 0,0000457 * X^3$	0,99994
α-lac-Et-água	$S_{40} = 28,88093 - 0,84402 * X + 0,0076955 * X^2 - 0,0000203 * X^3$	0,99962

X = Porcentagem de etanol na mistura álcool-água (% etanol/100 g Sln). T = Temperatura da solução na célula (°C). S = Solubilidade da lactose (g α-lactose /100 g água). S<sub>30</sub>, S<sub>40</sub> = Solubilidade da lactose em misturas etanol-água às temperaturas de 30 e 40 °C, respectivamente.

## 4.2 Elevação do ponto de ebulição da lactose

A elevação do ponto de ebulição de soluções aquosas de lactose foi determinada em concentrações compreendidas na faixa de (12,7 a 68,4) % m/m e pressões entre (18,2 a 702) mm Hg (abs), ajustando o nível de vácuo com uma válvula reguladora, ao mesmo tempo em que o fluido era agitado e aquecido lentamente. As temperaturas e pressões foram registradas continuamente e os valores finais para o ponto de ebulição da solução anotado após a constância das leituras.

O desempenho do aparelho foi conferido usando soluções aquosas de LiCl e NaOH, cujos pontos de ebulição, em diferentes concentrações e pressões, são conhecidos. A tabela 4.5 permite comparar os dados experimentais obtidos neste trabalho aqueles apresentados por PERRY e CHILTON (1986). A Figura 4.5 mostra um histograma típico da distribuição de dados para solução aquosa de NaOH. Houve uma boa concordância entre os dados experimentais e os da literatura posto que o histograma mostra uma distribuição normal das medidas, em torno do valor médio. Valores do desvio padrão (sd) e erro padrão (se), incluídos na tabela 4.5, foram calculados pelas equações 4.2 e 4.3 respectivamente.

$$sd = \sqrt{\frac{\sum (x_n - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (4.2)$$

$$se = \frac{sd}{\sqrt{n}} \quad (4.3)$$

Onde  $x_n$  é o valor de cada medida,  $\bar{x}$  o valor médio, e  $n$  o número de medidas.

Tabela 4.5. Elevações experimentais no ponto de ebulição das soluções para calibração do equipamento

Soluções	Concentração % (m/m)	$\Delta T_B$ (°C) experimental	Desvio padrão (°C)	Erro padrão (°C)	$\Delta T_B$ * (°C)
NaOH	15	6,23	0,141	0,029	6,5
	25	16,95	0,288	0,060	17,3
	35	33,96	0,249	0,052	34,8
LiCl	5	1,19	0,014	0,003	1,2
	10	3,32	0,044	0,009	3,4
	20	10,95	0,061	0,013	11,0

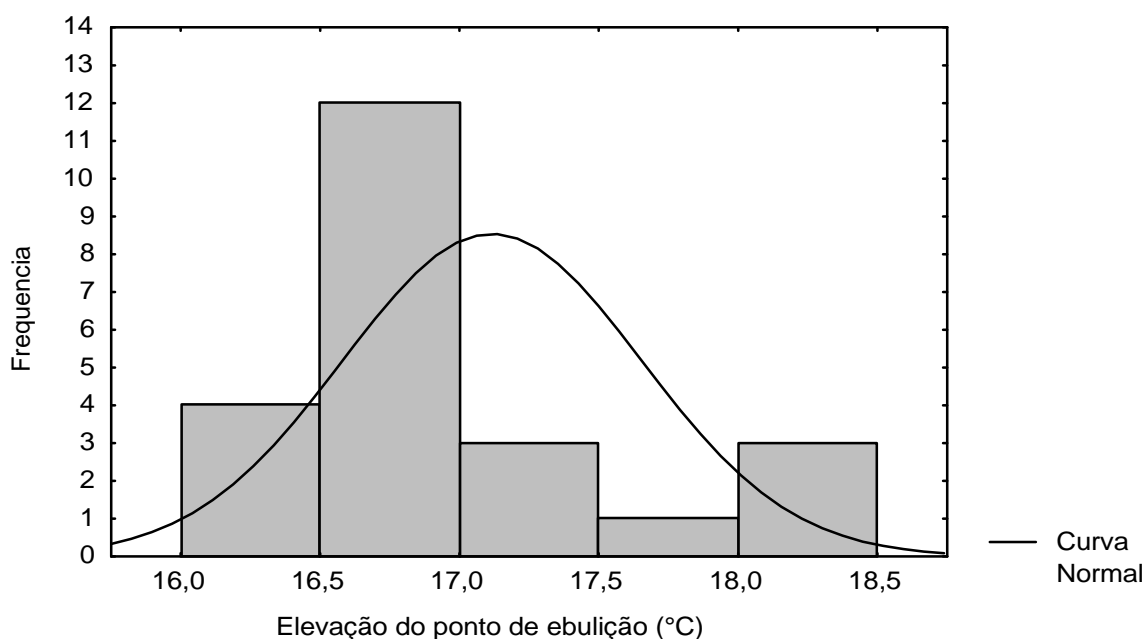


Figura 4.5. Histograma de distribuição de pontos de ebulição da solução aquosa de 25% m/m NaOH usado para conferir o desempenho do aparelho.

A maneira típica de apresentar dados de ponto de ebulição em fluidos alimentícios consiste em os relacionar com a temperatura de ebulição da água, à mesma pressão. Na regra de Dühring, uma curva linear é obtida quando da representação gráfica do ponto de ebulição de uma solução em função do ponto de ebulição da água pura, para uma dada concentração, em diferentes pressões (FOUST et al., 1986; HELDMAN e SINGH, 1981). Para uma concentração constante tem-se :

$$T_A = m_0 + m_1 T_{A0} \quad (4.4)$$

Onde  $T_A$  e  $T_{A0}$  são respectivamente as temperaturas de ebulição de soluções de lactose e água à mesma pressão. Os parâmetros  $m_0$  e  $m_1$  foram determinados por regressão linear para cada concentração da solução de lactose e estão listados na tabela 4.6 bem como o coeficiente de determinação,  $R^2$ .

Tabela 4.6. Parâmetros da equação (4.4) avaliados para soluções de lactose em diferentes concentrações

Concentração (% m/m)	$m_0$ (°C)	$m_1$	$R^2$
12,7	0,2235	0,9995	1,000
16,8	0,1045	1,0017	1,000
22,3	0,1045	1,0017	1,000
29,4	0,3008	1,0024	0,999
33,4	0,3628	1,0030	1,000
40,4	0,4655	1,0050	1,000
48,4	1,4045	1,0050	0,998
54,9	1,013	1,0108	0,999
60,5	1,4848	1,0142	0,999
68,4	2,1969	1,0182	0,999

Definindo a elevação do ponto de ebulição,  $\Delta T_B$ , como:

$$\Delta T_B = T_A - T_{A0} \quad (4.5)$$

e substituindo-a na equação 4.4, é observado que para  $m_1 = 1$ ,  $\Delta T_B = m_0$ , indicando que nesta condição a elevação do ponto de ebulição é função somente da concentração de lactose, sendo independente da pressão. A Figura 4.6, para  $\Delta T_B$  em função do ponto de ebulição da água pura, mostra que a inclinação da equação 4.4,  $m_1$ , foi praticamente igual a um para concentrações baixas, mas desvios consideráveis começam a ocorrer em altas concentrações. Este comportamento permite concluir que a influência da pressão deve ser considerada para a predição de pontos de ebulição de soluções de lactose.

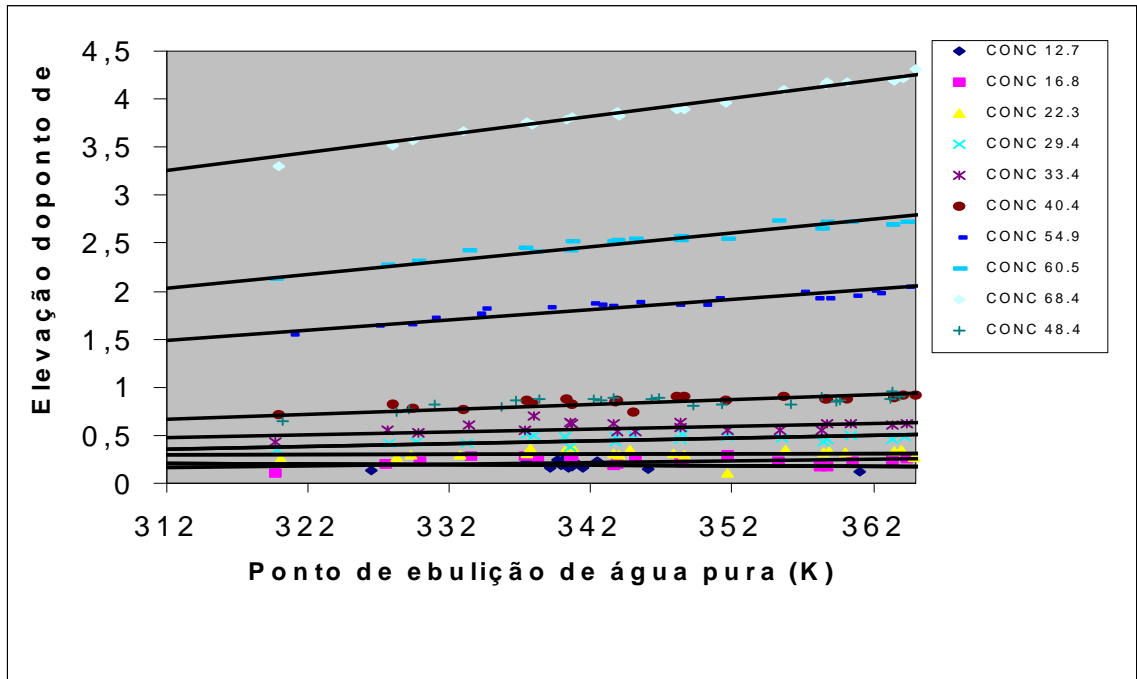


Figura 4.6. Elevações do ponto de ebulição de soluções de lactose em diferentes concentrações, como uma função do ponto de ebulição de água pura.

Uma segunda maneira de apresentação de dados de elevação do ponto de ebulição em soluções aquosas está baseado no uso de expressões matemáticas disponíveis para descrição da dependência da temperatura com a pressão de vapor da água pura, como é o caso da equação de Antoine (PERRY e CHILTON, 1986) e a equação de Lewis e Randall (ZAMAN., et al, 1998), representadas pelas equações (4.6a) e (4.6b) respectivamente:

$$\ln P = A - \frac{B}{(T_A + C)} \quad (4.6a)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T\Delta V} \quad (4.6b)$$

Em que P é a pressão (Pa),  $T_A$  é a temperatura de ebulição da solução de lactose (K),  $H_V$  é o calor de vaporização (kJ/Kg),  $V$  é o incremento no volume ( $m^3$ ), quando vaporiza uma quantidade da substancia e A, B, e C são constantes empíricas dependentes da concentração.

Se assumirmos que a fase vapor tem o comportamento do modelo de gás ideal, a integração da equação (4.6b) conduz a seguinte expressão:

$$\ln P = A' + \frac{B'}{T} \quad (4.6c)$$

Em que, A', B' são constantes, dependes do tipo de solução e da concentração, P é a pressão absoluta (atm), T é a temperatura absoluta (K).

As tabelas (4.7a) e (4.7b) listam os valores destas constantes para as soluções de lactose, obtidas por regressão não linear. As Figuras (4.7a) e (4.7b) apresentam uma comparação entre os dados de pressão de vapor experimentais e os preditos pelas equações (4.6a) e (4.6b). Embora o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), também incluído nas tabelas, indique uma boa correlação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo, não foi possível estabelecer uma dependência explícita destas constantes em função do conteúdo de sólidos solúveis de soluções de lactose. Como se observa na Tabela (4.7b) as constantes A' e B' apresentam uma leve variação em relação a concentração de lactose nas diferentes soluções utilizadas no experimento, indicando uma constância no calor de vaporização para a solução de lactose na faixa de concentração empregada.

Tabela 4.7a. Parâmetros da equação de Antoine para soluções de lactose em diferentes Concentrações.

Concentração (% m/m)	A	B	C	$R^2$
12,7	23,5342	4021,3032	-38,4868	0,999
16,8	23,7633	4170,2315	-32,6316	0,999
22,3	23,7888	4186,4395	-32,1059	0,999
29,4	24,0462	4351,9955	-26,0288	0,999
33,4	23,8083	4204,4538	-31,4796	0,999
40,4	24,0952	4392,9045	-24,5636	0,999
48,4	23,9949	4328,4388	-26,9404	0,999
54,9	24,0382	4383,5577	-24,9239	0,999
60,5	23,9641	4349,1367	-26,3486	0,999
68,4	23,8807	4326,9272	-27,3574	0,999

Tabela 4.7b. Parâmetros da equação de Lewis e Randall para soluções de lactose em diferentes concentrações.

Concentração (% m/m)	A'	B'	$R^2$
12,7	20,416	5138,925	0,999
16,8	20,313	5103,540	0,999
22,3	20,312	5104,353	0,999
29,4	20,302	5103,247	0,999
33,4	20,305	5105,785	0,999
40,4	20,284	5102,233	0,999
48,4	20,286	5103,310	0,999
54,9	20,230	5098,454	0,999
60,5	20,222	5105,517	0,999
68,4	20,173	5108,117	0,999

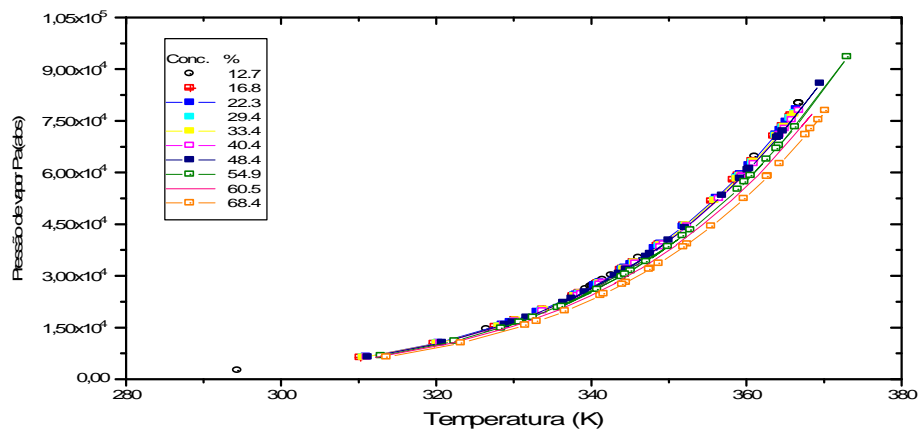


Figura 4.7a. Pressões de vapor de soluções de lactose em diferentes concentrações em função da temperatura. As linhas correspondem a valores preditos pela equação 4.6a.

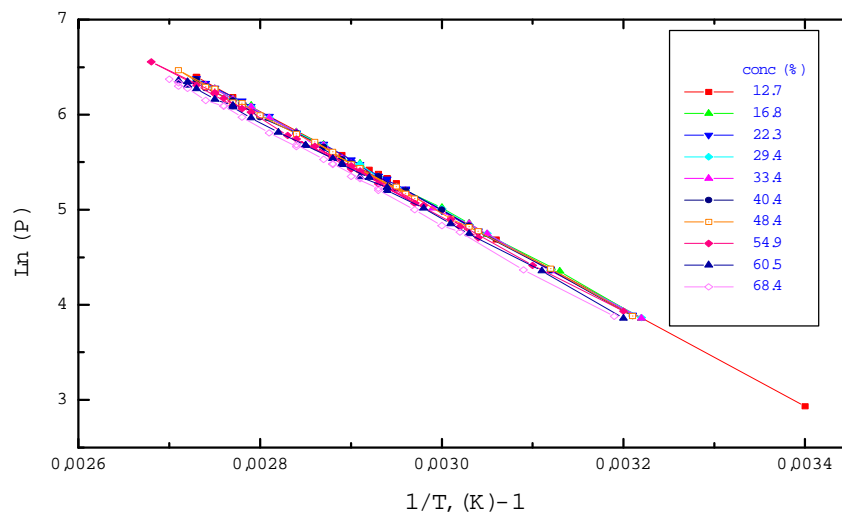


Figura 4.7b. Pressões de vapor experimentais de soluções de lactose em diferentes concentrações. As linhas correspondem a valores preditos pela equação 4.6b.

MORESI e SPINOSI (1984), usando um modelo similar para descrever a dependência da pressão de vapor sobre a temperatura para sucos de maçã concentrados, expressaram as constantes empíricas como função de uma “fração em massa equivalente de sacarose”.

CRAPISTE e LOZANO (1988) adotaram um modelo empírico para prever a elevação do ponto de ebulição de soluções aquosas, simultaneamente dependente da pressão e concentração de sólidos solúveis, dado pela equação:

$$\Delta T_B = a * W^{b^*} \exp(gW) P^d \quad (4.7)$$

Onde  $\Delta T_B = T_A - T_{A0}$  é a elevação do ponto de ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $W$  é a concentração em massa de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ),  $P$  é a pressão (mbar), e os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$  podem ser determinados por regressão não linear.

No caso das soluções de lactose deste trabalho, o ajuste da equação (4.7) para os dados experimentais apresentou resultados satisfatórios, com um coeficiente de determinação alto ( $R^2 = 0,999$ ) e uma distribuição de resíduos não tendenciosa, como pode ser visto na Figura (4.8).

A adequação da equação (4.7) para predição da elevação do ponto de ebulição de soluções de lactose pode também ser observado na Figura 4.9, onde estão representados os dados observados em função dos dados preditos. A maioria dos dados estão dentro da faixa de  $\pm 10\%$  de erro. Os maiores desvios ocorreram para soluções diluídas, onde os valores de elevação do ponto de ebulição são próximos de zero.

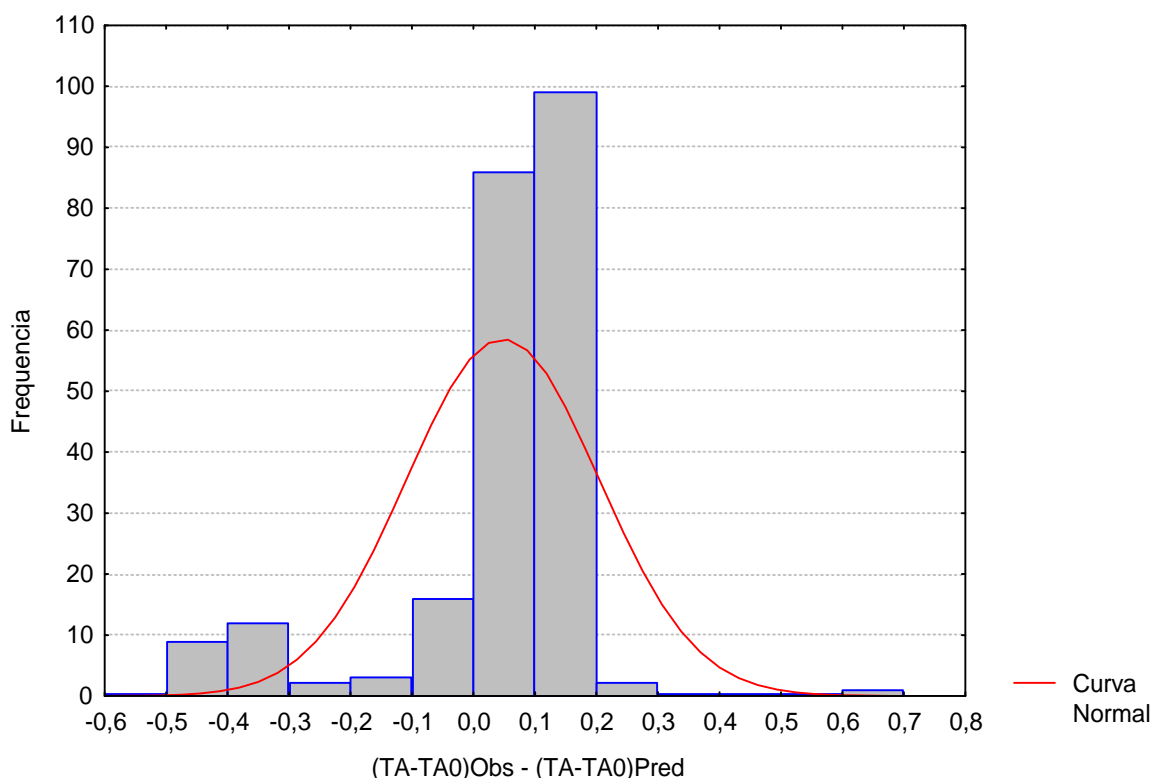


Figura 4.8 Distribuição de resíduos para a elevação do ponto de ebulição observados e preditos para as soluções de lactose.

Os valores numéricos dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  estão listados na tabela 4.8. Para efeito comparativo foram incluídos também valores destas constantes para o extrato de café (CABRAL, 2000), o suco de maçã e soluções açucaradas (CRAPISTE e LOZANO,

1988) sendo observada a mesma ordem de grandeza entre os valores para as soluções de lactose, extrato de café e suco de maçã. Não obstante, foram consideravelmente diferentes para a solução de sacarose, indicando-se a possibilidade de incorrer em erros quando do emprego de soluções de sacarose para estimar a elevação do ponto de ebulição de soluções de lactose, o que é um procedimento prático comum.

Tabela 4.8. Parâmetros da equação 4.7 para soluções de lactose, extrato de café, suco de maçã e soluções de sacarose

	$\alpha \times 10^2$	$\beta$	$\gamma \times 10^2$	$\delta$	$R^2$
Soluções de lactose	0,1085	1,1396	3,822	0,1284	0,990
Extrato de café	0,8474	0,9895	2,570	0,1163	0,997
Suco de maçã	1,3602	0,7489	3,390	0,1054	0,998
Soluções de sacarose	3,0612	0,0942	5,329	0,1356	0,999

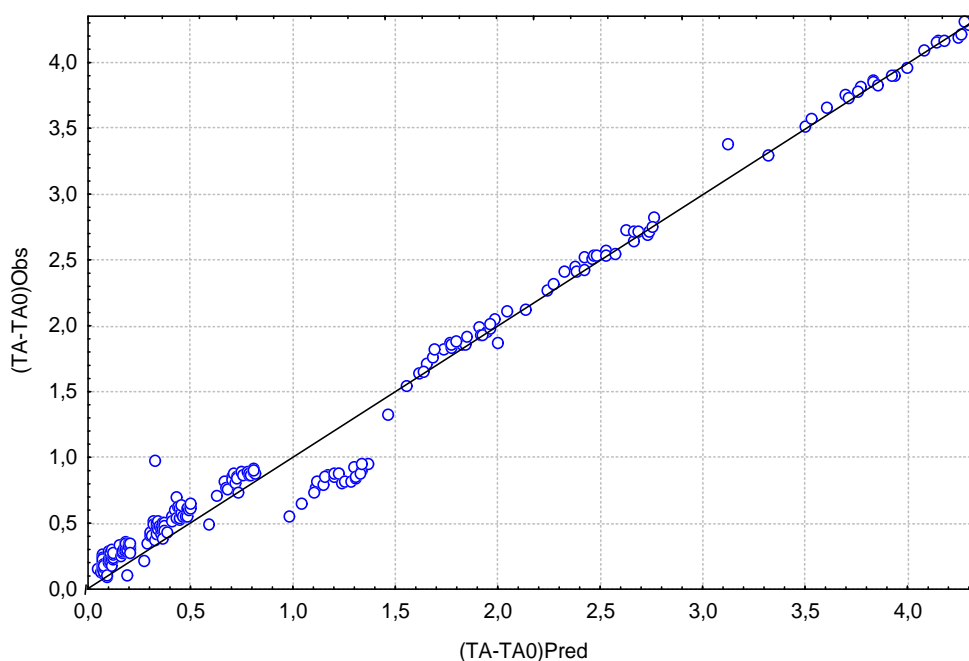


Figura 4.9. Valores observados versus preditos (equação 4.7) para a elevação do ponto de ebulição de soluções de lactose.

A elevação do ponto de ebulição de soluções de lactose foi determinada em concentrações de sólidos solúveis na faixa de (12,4 a 68,4)% (m/m) e em pressões entre ( $2,4 \times 10^3$  e  $9,3 \times 10^4$ ) Pa (abs ). Na faixa de (12,7 a 29,4)% (m/m), a elevação no ponto de ebulição foi praticamente independente da pressão variando somente com a concentração da solução. Divergências consideráveis deste comportamento apareceram

em concentrações maiores que 29,4% m/m. Os dados experimentais foram preditos adequadamente com o modelo empírico proposto por CRAPISTE e LOZANO (1988).

### 4.3 Cinética de cristalização $\alpha$ -lactose usando soluções puras

#### 4.3.1 Ajuste dos dados cinéticos da cristalização de $\alpha$ - lactose

Os dados de concentração na solução de lactose em função do tempo (Apêndice I) foram correlacionados através da equação de Page (equação 4.8) e da equação de Noyes e Whitney (equação 4.9), para definir o ajuste dos dados cinéticos a estes modelos.

$$\frac{C_{(t)} - C_e}{C_o - C_e} = \exp(-K * t^n) \quad (4.8)$$

$$\frac{C_{(t)} - C_e}{C_o - C_e} = \exp(-K_o * t) \quad (4.9)$$

Em que:

$C_{(t)}$  = Concentração de lactose na solução no tempo t (g lactose/100 g solução),

$C_{(0)}$  = Concentração inicial da solução de lactose (g lactose/100 g solução),

$C_e$  = Concentração de equilíbrio da solução (g lactose/100 g solução),

$K$  = Constante cinética do modelo de Page ( $\text{min}^{-n}$ ),

$K_o$  = Constante cinética do modelo de Noyes e Whitney ( $\text{min}^{-1}$ ),

$t$  = Tempo de cristalização (min),

$n$  = Constante de compensação no modelo.

Para empregar estas equações é necessário conhecer as concentrações de equilíbrio para as soluções do sistema água-lactose, nas diferentes temperaturas de resfriamento.

Os ajustes foram feitos por regressão não linear utilizando-se o programa Estatística 5.5, método de Quase Newton. Os resultados obtidos para os parâmetros de ambos modelos e seus respectivos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e somatório do quadrado de resíduos (SSR) são apresentados nas tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.9. Parâmetros ajustados pelo modelo de Page (Equação 4.8)

Tratamento	K	n	SSR	R <sup>2</sup>
1	0,055776	0,618015	0,003437	0,997
2	0,065338	0,604070	0,004734	0,996
3	0,051433	0,589455	0,002735	0,997
4	0,064374	0,606520	0,010493	0,993
5	0,102143	0,35748	0,003320	0,993
6	0,153196	0,289790	0,003310	0,994
7	0,085113	0,390717	0,003726	0,992
8	0,113449	0,340007	0,003301	0,993
9	0,080469	0,869195	0,012322	0,993
10	0,067304	0,962834	0,009842	0,994
11	0,070288	0,725393	0,013186	0,992
12	0,067731	0,618877	0,046089	0,974
13	0,052065	0,558014	0,006698	0,993
14	0,099905	0,659445	0,001660	0,999
15	0,069676	0,715496	0,003042	0,998
16	0,074536	0,714022	0,000936	0,999
17	0,053702	0,991740	0,005874	0,997
18	0,065338	0,604070	0,004734	0,996

Tabela 4.10. Parâmetros ajustados pelo modelo de Noyes e Whitney (Equação 4.9)

Tratamento	K <sub>0</sub>	n	SSR	R <sup>2</sup>
1	0,009973	1,00000	0,070546	0,930
2	0,011425	1,00000	0,067262	0,949
3	0,007446	1,00000	0,065469	0,927
4	0,010591	1,00000	0,080739	0,944
5	0,003864	1,00000	0,155709	0,605
6	0,004255	1,00000	0,183058	0,346
7	0,003716	1,00000	0,117138	0,728
8	0,003867	1,00000	0,141184	0,656
9	0,039913	1,00000	0,018016	0,988
10	0,047237	1,00000	0,008383	0,994
11	0,023849	1,00000	0,035648	0,979
12	0,011026	1,00000	0,102059	0,932
13	0,005900	1,00000	0,076106	0,917
14	0,027504	1,00000	0,025232	0,983
15	0,022863	1,00000	0,025403	0,985
16	0,024980	1,00000	0,018655	0,988
17	0,045867	1,00000	0,001736	0,999
18	0,011425	1,00000	0,067262	0,949

Pode-se observar para todos os tratamentos, que o modelo de Page apresenta melhores ajustes aos dados cinéticos, tal como visto na tabela 4.9, por seus maiores coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) e menores valores de somatório dos quadrados dos resíduos (SSR).

Os maiores desvios do modelo de Noyes e Whitney são observados em baixas temperaturas (vide tabelas 3.1 e 3.2) sendo que os baixos valores do coeficiente de

determinação ( $R^2$ ) e as altas somas dos quadrados dos resíduos (SSR) (Tabela 4.10) indicam pouca incidência da mutarrotação na velocidade de cristalização da lactose em baixas temperaturas, implicando uma mudança na cinética de cristalização.

O melhor resultado apresentado pelo modelo de Page deve-se ao fato de conter um parâmetro compensatório (n), que permite manter o valor da constante cinética mais uniforme durante todo o experimento. O modelo proposto por Noyes e Whitney apresenta altos valores da constante cinética (K) ao início do experimento, onde a taxa de cristalização é alta e baixos valores da constante cinética nos tempos posteriores, ocasionando os elevados desvios em relação a seus valores médios.

#### 4.3.2 Otimização das condições de tratamentos da cristalização

Com o objetivo de otimizar as condições da cristalização de lactose, realizou-se um mapeamento inicial para avaliar a influência da concentração de sementes, do valor de pH, bem como da temperatura de cristalização sobre a cinética de cristalização. Utilizou-se um desenho fatorial a dois níveis, ou seja, níveis máximos e mínimos das três variáveis: teor de sementes (0,05 e 0,15)% SEM, valor de pH (4,0 e 5,0) e temperatura (15 e 30) °C. Todas as combinações resultaram em um fatorial  $2^3$ , totalizando 8 experimentos, conforme a tabela 4.11.

Tabela 4.11. Tratamentos correspondentes ao primeiro fatorial.

Tratamento	% SEM	pH	T (°C)
1	0,15	5,0	30
2	0,15	4,0	30
3	0,05	5,0	30
4	0,05	4,0	30
5	0,15	5,0	15
6	0,15	4,0	15
7	0,05	5,0	15
8	0,05	4,0	15

As condições de velocidade de agitação e concentração da solução no cristizador foram mantidas constantes, tanto por limitações técnicas do aparelho quanto para reduzir o número de tratamentos em alguns casos.

O curso da cristalização foi seguido quantificando o teor de lactose na solução em diferentes tempos, por refratometria (refratômetro Marconi, Brasil), nas condições especificadas na tabela 4.11. Os cursos da cristalização são mostrados na figura 4.10. Os resultados obtidos após a realização da primeira série de 8 experimentos (primeiro fatorial) são apresentados no Apêndice I.

Do ponto de vista prático foi verificado que na faixa de temperatura para a cristalização (15 a 30) °C, à 30 °C, uma maior quantidade de lactose foi cristalizada, quando comparado com temperaturas menores no mesmo período de batelada, embora a solubilidade decresça com a temperatura.

É razoável supor que a ampla variação de viscosidade das soluções de lactose durante o processo de cristalização bem como a mutarrotação (conversão de  $\beta$ -lactose em  $\alpha$ -lactose) da lactose em solução, afetam consideravelmente o curso da cristalização deste açúcar. A temperaturas baixas (menores de 20°C) no processo de cristalização a conversão da forma  $\beta$  em  $\alpha$  é muito lenta e a velocidade de cristalização depende só da diferença de solubilidades criada pela supersaturação nas condições de operação na solução a cristalizar. Em temperaturas superiores a 20°C, a mutarrotação auxilia a velocidade de cristalização razão pela qual maiores quantidades de  $\alpha$ -lactose são cristalizadas.

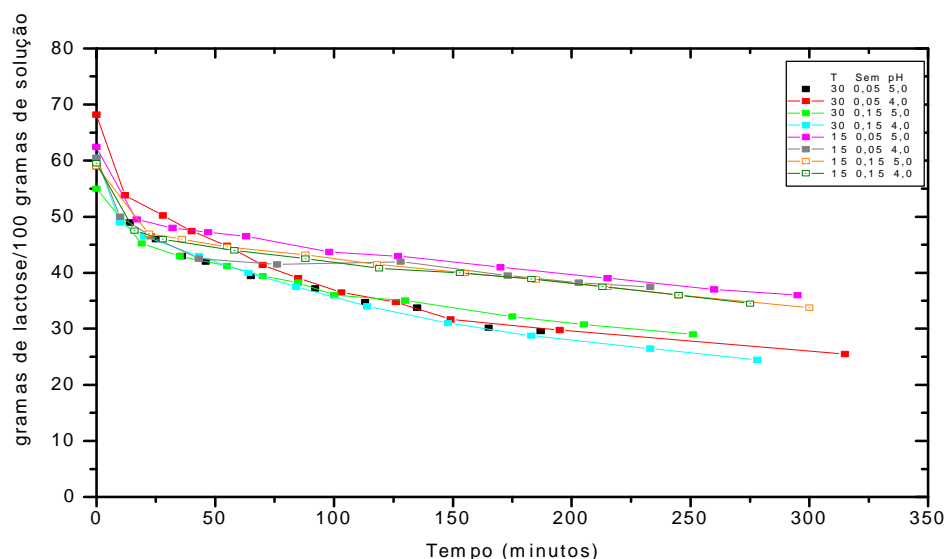


Figura 4.10. Curvas de cristalização de lactose nas condições especificadas (1<sup>o</sup> fatorial).

As variáveis dependentes selecionadas para fins de análise estatística foram o rendimento de cristalização (REND), expresso como a relação entre a massa de lactose recuperada e a massa inicial de lactose, e a constante  $K_{EST}$  do modelo de Page, avaliada nos primeiros quinze minutos do processo de cristalização. Os dados foram tratados estatisticamente e o planejamento fatorial com os resultados correspondentes são mostrados na tabela 4.12.

Tabela 4.12. Planejamento fatorial para a cristalização da lactose e seus correspondentes resultados experimentais (primeiro fatorial)

Tratamento	T (°C)	SEM (%)	pH	K	n	K <sub>EST</sub>	REND	R <sup>2</sup>
1	30	0,15	5,0	0,055776	0,618015	0,012252	0,621086	0,997
2	30	0,15	4,0	0,065338	0,604070	0,013508	0,724476	0,996
3	30	0,05	5,0	0,051433	0,589455	0,013452	0,531618	0,997
4	30	0,05	4,0	0,064374	0,606520	0,006412	0,656065	0,993
5	15	0,15	5,0	0,102143	0,35748	0,006487	0,544527	0,993
6	15	0,15	4,0	0,153196	0,289790	0,006387	0,335615	0,994
7	15	0,05	5,0	0,085113	0,390717	0,006387	0,507814	0,992
8	15	0,05	4,0	0,113449	0,340007	0,006458	0,526796	0,993

T = Temperatura da solução (°C). K, n = Constantes do modelo de Page.  $K_{EST} = K.n.15^{(n-1)}$ .

Os resultados da análise estatística (ANOVA) de variância da regressão para a variável K<sub>EST</sub>, estão listados na tabela 4.13. Pode-se inferir, que os efeitos do fator teor de sementes (%SEM) e suas interações (%SEM\*T, %SEM\*pH) não são estatisticamente significativos ao nível de 10% (p=0,10). Ignorando tais fatores, obtêm-se efeitos estatisticamente significativos para a variável pH e a temperatura ao nível de 10% (p=0,10).

Tabela 4.13. Análise estatística ( ANOVA) para a variável resposta K<sub>EST</sub>

FATOR	SQ	G,L	Q,M	F	p
T	0,000069**	1**	0,000069**	105,8047*	0,000504**
pH	0,000003	1	0,000003	4,5880	0,098869
T*pH	0,000003	1	0,000003	4,0537	0,114359
Erro	0,000003	4	0,000001		
SQT	0,000077	7			

\*\*Significativo ao nível de 10% (p=0,10). SQ = Soma de quadrados da regressão. SQT = Soma de quadrados totais. GL = Graus de liberdade. QM = Soma de quadrados médios. P = Nível de significância.

De igual maneira, para a variável rendimento (REND), os resultados da análise estatística (ANOVA), listados na tabela 4.14, demonstram que os efeitos dos fatores teor de sementes (%SEM), pH, e suas interações não são estatisticamente significativos ao nível de 10% (p=0,1). Ignorando tais fatores obtêm-se efeitos significativos para a variável temperatura (T) ao nível de significância de 10 % (p=0,1).

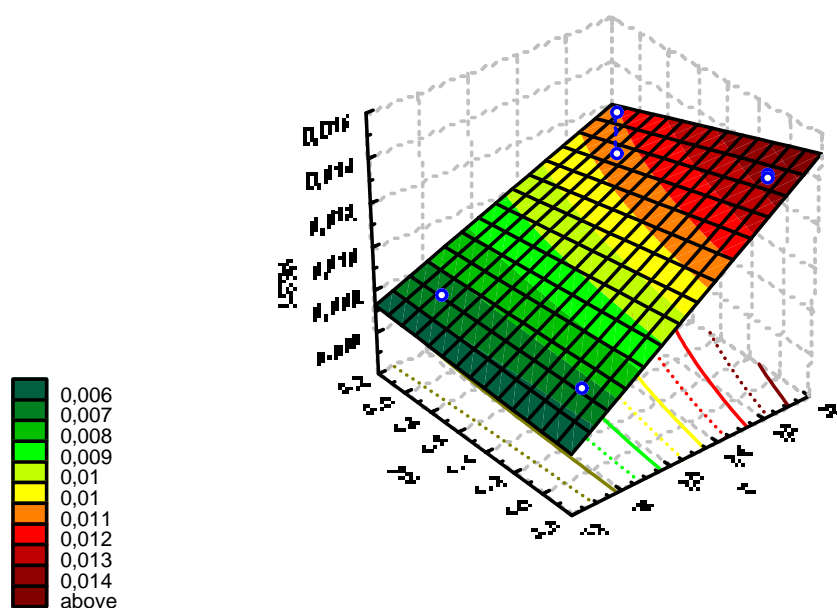
Tabela 4.14. Análise estatística (ANOVA) para a variável Rendimento ( REND),

$$R^2=0,966$$

Fator	SQ	G,L	Q,M	F	p
T	0,047817**	1**	0,047817**	7,5626**	0,051374**
pH	0,000180	1	0,000180	0,0284	0,874337
T*pH	0,021816	1	0,021816	3,4504	0,136793
Erro	0,025291	4	0,006323		
SQT	0,095104	7			

\*\* Significativo ao nível de 10% (p=0,10).

A partir destes dados, foram construídas curvas de superfície para cada resposta a ser avaliada, as quais são apresentadas nas figuras 4.11 e 4.12. As avaliações estatísticas foram realizadas considerando um nível de significância de 10%, a fim de detectar diferenças entre os tratamentos aplicados.



Figuras 4.11. Superfície de resposta para  $K_{EST}$  em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T).

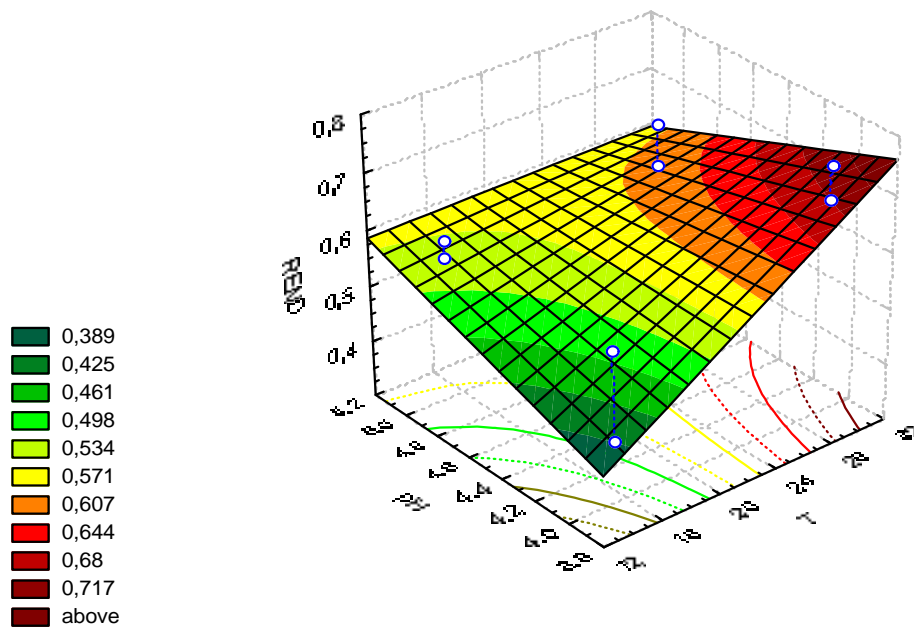


Figura 4.12. Superfície de resposta do rendimento de cristalização em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T).

Com base nas curvas obtidas com os experimentos iniciais e nos resultados da análise estatística (ANOVA) para as variáveis respostas  $K_{EST}$ , REND, pode-se concluir que o fator temperatura influenciou significativamente nas resposta, REND e constante  $K_{EST}$ . O aumento da temperatura incrementou o valor destas respostas. Adicionalmente, o fator pH teve um efeito significativo no valor da resposta da variável  $K_{EST}$ , mostrando uma elevação desta resposta quando seu valor foi reduzido.

Assim, com os resultados dos 8 primeiros experimentos (primeiro fatorial) foi observado que a elevação da temperatura e a redução do pH tendiam a aumentar o valor das respostas, REND e  $K_{EST}$ .

Entretanto, optou-se por realizar um novo planejamento fatorial, em outras faixas das variáveis, aumentando a variação da temperatura de cristalização de (30 a 50) °C e diminuindo a variação do pH para 4,0 até 2,0, buscando uma aproximação ainda maior do ponto ótimo do processo. Foi então, realizado um novo fatorial  $2^2$ , considerando agora o ponto central, com faixas um pouco mais amplas na direção ótima indicada pelo primeiro planejamento fatorial. Os tratamentos relativos ao segundo fatorial estão listados na tabela 4.15 e seus respectivos cursos da cristalização são apresentados na figura 4.13. O planejamento fatorial e os correspondes resultados das variáveis respostas, REND e  $K_{EST}$ , são apresentados na tabela 4.16. Os resultados experimentais dos teores de lactose na solução em função do tempo de cristalização são apresentados no apêndice I.

Tabela 4.15. Tratamentos correspondentes ao segundo fatorial

Tratamento	T (° C)	pH
9	50	4,0
10	50	2,0
11	40	4,4
12	30	2,0
13	26	3,0
14	40	1,6
15	40	3,0 <sup>C</sup>
16	40	3,0 <sup>C</sup>
17	54,1	3,0
18	30	4,0

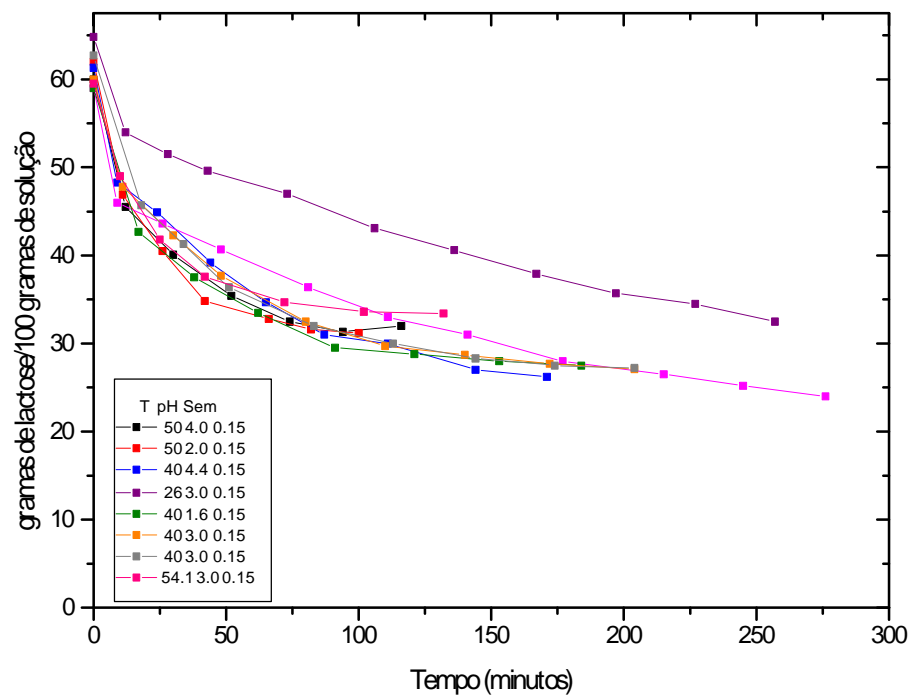


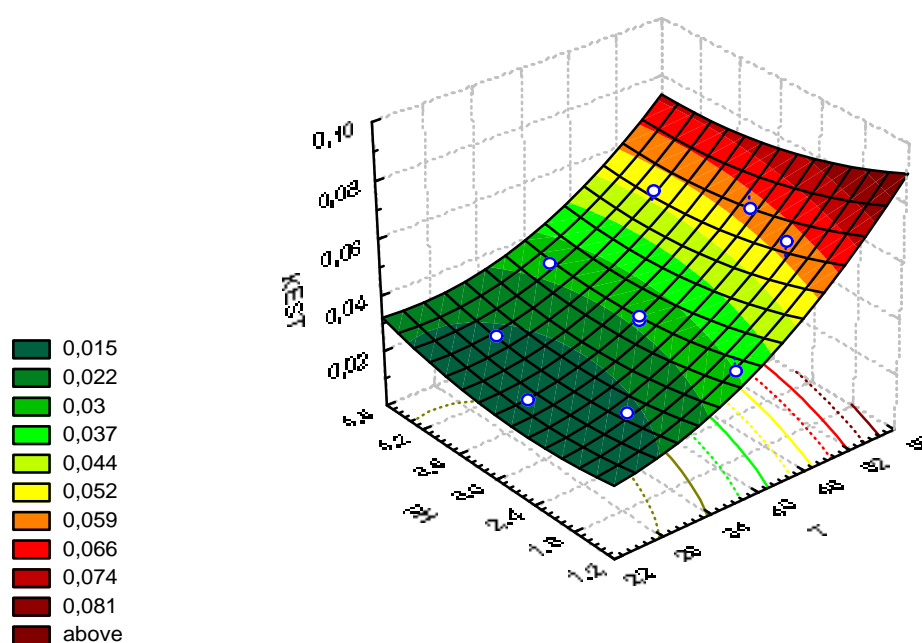
Figura 4.13. Curso da cristalização de lactose nas condições especificadas pelo 2º fatorial.

Tabela 4.16. Planejamento fatorial para a cristalização da lactose e seus correspondentes resultados experimentais (segundo fatorial)

TRATAMENTO	T (°C)	SEM (%)	pH	K	n	K <sub>EST</sub>	REND	R <sup>2</sup>
9	50	0,15	4,0	0,080469	0,869195	0,049	0,670030	0,993
10	50	0,15	2,0	0,067304	0,962834	0,059	0,699899	0,994
11	40	0,15	4,4	0,070288	0,725393	0,024	0,721313	0,992
12	30	0,15	2,0	0,067731	0,618877	0,015	0,662974	0,974
13	26	0,15	3,0	0,052065	0,558014	0,009	0,598325	0,993
14	40	0,15	1,6	0,099905	0,659445	0,026	0,743800	0,999
15	40	0,15	3,0 <sup>c</sup>	0,069676	0,715496	0,023	0,700560	0,998
16	40	0,15	3,0 <sup>c</sup>	0,074536	0,714022	0,025	0,725474	0,999
17	54,1	0,15	3,0	0,053702	0,991740	0,052	0,636711	0,997
18	30	0,15	4,0	0,065338	0,604070	0,013508	0,724476	0,996

c – tratamentos realizado no ponto central de acordo com o planejamento.

A partir destes resultados foram construídas as curvas de superfície das variáveis respostas, K<sub>EST</sub> e REND, apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.



Figuras 4.14. Superfície de resposta para K<sub>EST</sub> em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T).

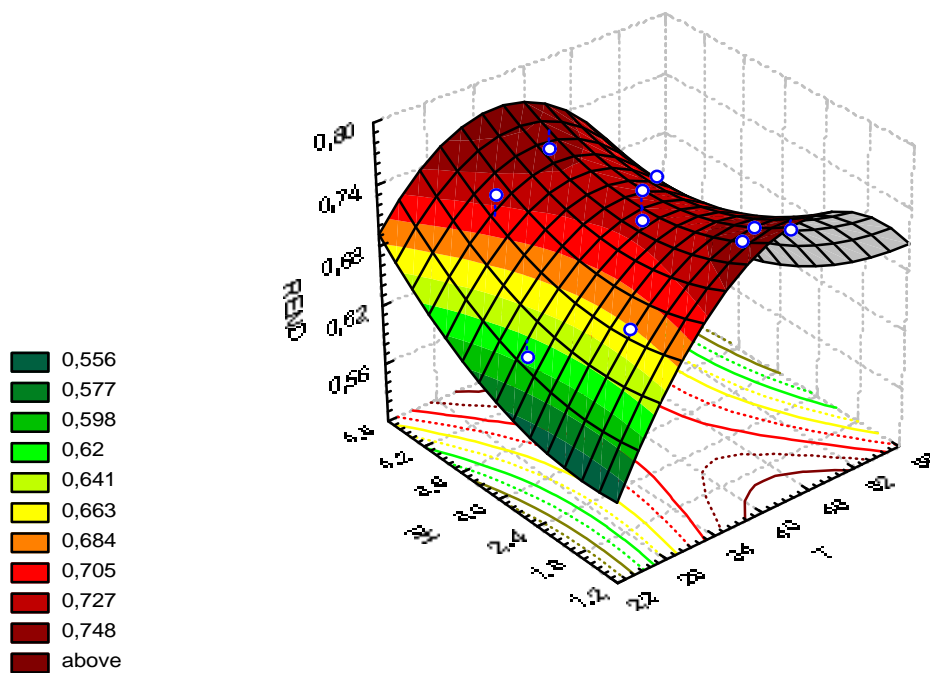


Figura 4.15. Superfície de resposta do rendimento de cristalização em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T).

Baseados nas respostas obtidas com o segundo fatorial e nos resultados da otimização das variáveis representados nas Figuras 4.14 e 4.15 tem-se as condições mais favoráveis no processo de cristalização da lactose para o rendimento a temperatura de resfriamento de 40 °C e o valor de pH 4,0, que permitem alcançar rendimentos de até 75% no processo de cristalização.

Para a variável  $K_{EST}$ , que representa o valor da constante do modelo de Page avaliada aos 15 minutos do processo de cristalização, observa-se a tendência do seu aumento com a elevação da temperatura de resfriamento na cristalização e com a diminuição do valor de pH. As condições para esta variável restringem-se ao limite imposto pelos valores correspondentes à supersaturação, pois com o aumento da temperatura ocorre a aproximação do limite onde é impossível cristalizar.

O aumento da temperatura de resfriamento conduz a velocidades de cristalização mais altas, o que é indicado por maiores valores de  $K_{EST}$ ; mas paralelamente, a solubilidade da lactose também aumenta permitindo alcançar a concentração de equilíbrio mais rapidamente (tempos de bateladas curtos).

Portanto, se processos de cristalização de lactose com tempos de batelada curtos são desejáveis, deve-se trabalhar em temperaturas elevadas. Se o objetivo é a otimização do processo para obtenção de maiores rendimentos em tempos de bateladas curtos,

sugere-se trabalhar em duas temperaturas (duas etapas) durante o processo de cristalização.

Na cristalização da lactose em batelada é, então, recomendável trabalhar nas condições ótimas (40°C e pH=4,0), na primeira hora de operação mediante resfriamento rápido (onde cristaliza-se aproximadamente 75% da lactose) e posteriormente, diminuir lentamente a temperatura de cristalização até (15 ou 20)°C, para obter rendimentos de cristalização na faixa de (85 a 90) % m/m.

### 4.3.3 Taxas de cristalização

A equação 4.10 correspondente à derivada do modelo de Page (equação 4.8) junto com os dados apresentados no apêndice II, foram utilizados para avaliar as taxas de cristalização da lactose, partindo de soluções com concentração constante, em temperaturas variando de (15 a 54)°C.

$$\frac{dC}{dt} = (-K * n * t^{(n-1)})(C - C_e) = (-K*)(C - C_e) \quad (4.10)$$

Em que:

$\frac{dC}{dt}$  = Taxa de cristalização de  $\alpha$ -lactose [g lactose/(100 g solução)(h)],

$K^*$  = parâmetro de cristalização em função do tempo e de n,

$(C-C_e)$  = Força motriz para o processo de cristalização.

As taxas de cristalização de lactose, expressas em gramas de lactose cristalizada por cem gramas de solução por hora, em função do tempo de cristalização são apresentadas nas Figuras 4.16 e 4.17 para cada um dos tratamentos no primeiro e no segundo fatorial, respectivamente.

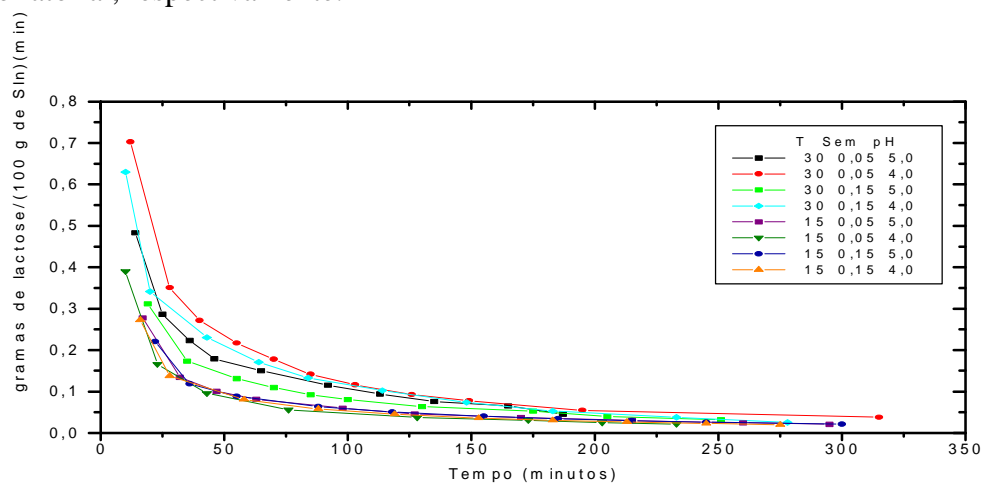


Figura 4.16. Taxas de cristalização de lactose para o primeiro fatorial (8 primeiros tratamentos).

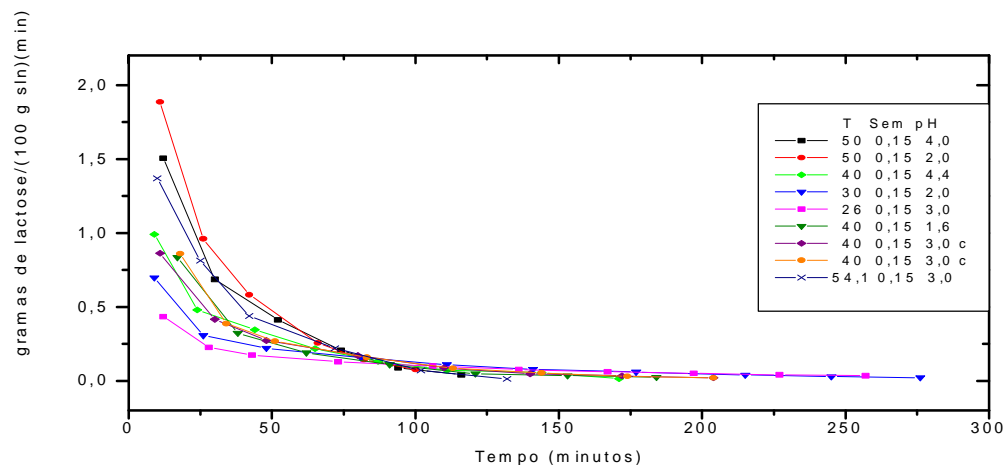


Figura 4.17. Taxas de cristalização de lactose para o segundo fatorial (9 tratamentos finais).

Uma análise das Figuras 4.10 a 4.17, mostra efetivamente que a diminuição de temperatura de cristalização retarda as etapas posteriores no processo de cristalização da lactose. No início quando o excesso de  $\alpha$ -lactose em relação à quantidade necessária para a saturação, é o fator predominante, as diferenças em temperatura nos diferentes experimentos parecem ser de menor importância. Após a primeira hora de cristalização, onde cristaliza-se aproximadamente 75% da lactose, a temperatura de processo se converte em um fator de considerável importância.

Há uma desvantagem no resfriamento da solução em temperaturas inferiores a 20 °C, na primeira hora de cristalização. A vantagem de redução da solubilidade com a diminuição da temperatura é compensada pelo decréscimo na taxa de cristalização da  $\alpha$ -lactose. O resfriamento em baixas temperaturas poderia necessitar de tempo longo para cristalizar determinada massa de lactose, comparado com o tempo necessário para cristalizar a mesma quantidade de lactose nas temperaturas de 30°C ou 40°C.

#### 4.4 Cinética de crescimento de cristais

É necessário dizer que, utilizando as soluções modelo a cinética do processo real não é diretamente estudada, mas é estimada a partir das propriedades dos produtos, sendo estas também afetadas por outros processos, então não considerados.

Além disso, a cristalização é avaliada em um sistema constituído de um grande número de partículas, cujas propriedades individuais são desprezadas pelo tratamento estatístico, não sendo possível estudar o comportamento específico, por exemplo, das faces individuais dos cristais.

#### 4.4.1 Medida do tamanho dos cristais

A determinação do tamanho dos cristais de um produto é importante para o estudo da cristalização, pois é um critério decisivo para os tratamentos subsequentes do produto, como a separação do licor-mãe, a secagem e mesmo para a utilização e o destino final do composto. O tamanho dos cristais é uma forma de diagnosticar a operação do cristalizador e pode fornecer uma estimativa de vários parâmetros na cristalização (velocidade de crescimento, taxa de cristalização específica, coeficientes de transferência de massa), necessários para a descrição e compreensão do processo de cristalização bem como para o projeto e otimização de cristalizadores.

Os tamanhos de cristais de lactose foram medidos segundo a metodologia descrita no tópico 3.7. Os resultados para os tamanhos médios aritméticos dos cristais em função do tempo de cristalização, para o primeiro e o segundo fatorial de experimentos, são apresentados no apêndice IV.

A Figura 4.18 mostra uma seqüência de microfotografias onde pode-se observar claramente o aumento em tamanho dos cristais de lactose com o tempo da batelada, correspondentes ao tratamento sete no primeiro fatorial de experimentos. As amostras para determinar o tamanho médio dos cristais para este tratamento foram tomadas nos tempos de (14, 25, 36, 46, 65, 92, 113, 135, 165, 187) minutos.

Para este mesmo tratamento, a tabela 4.17, apresenta dados de valores médios dos comprimentos de cristais de lactose (Lm) e de seus desvios em função do tempo de batelada.

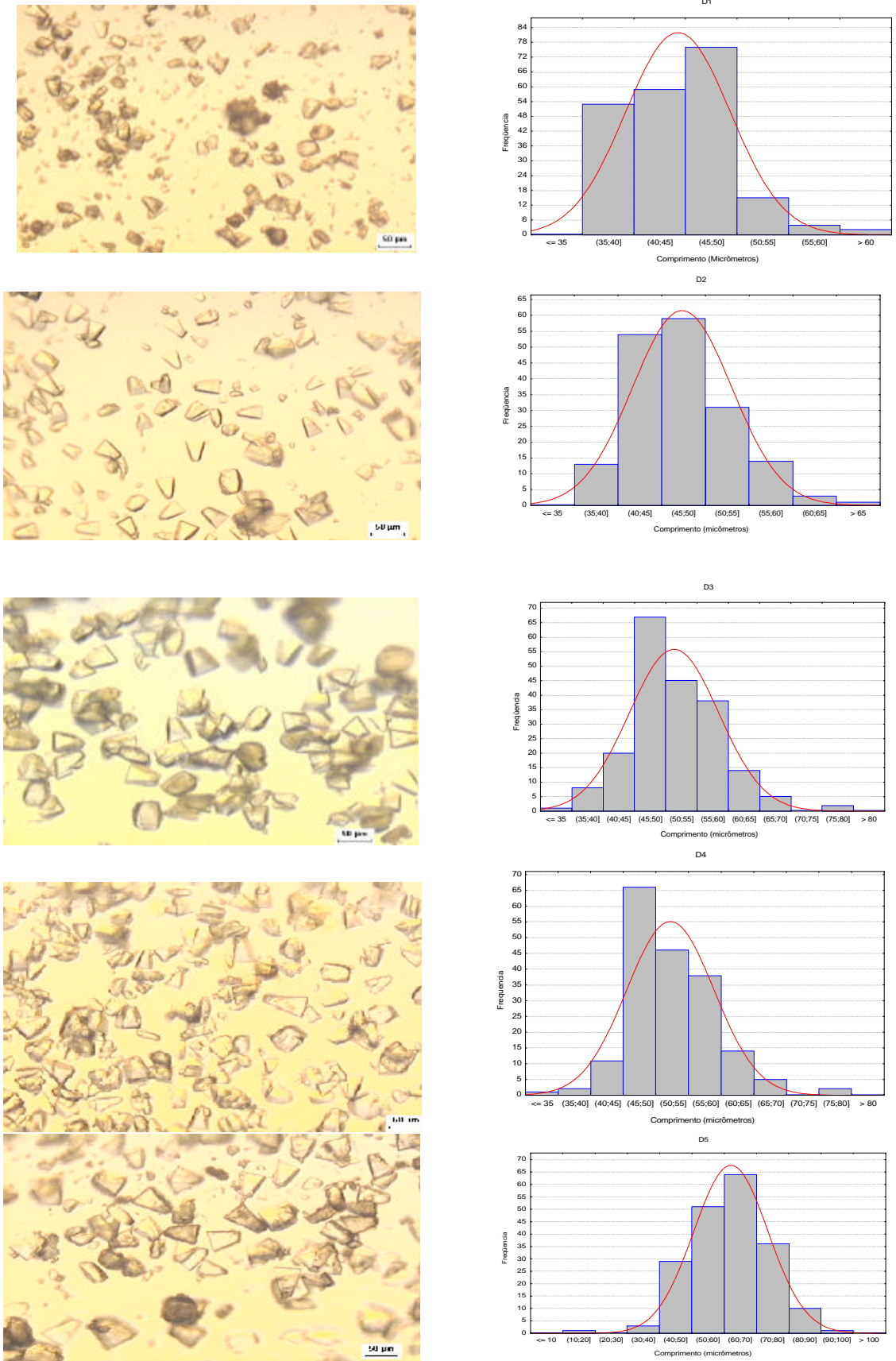


Figura 4.18a. Seqüência de Microfotografias durante a cristalização a 15°C, pH 5,0 e 0,05 % SEM.

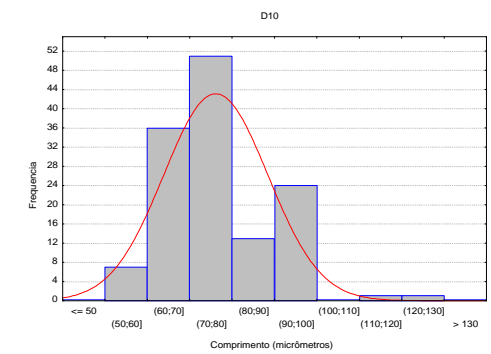
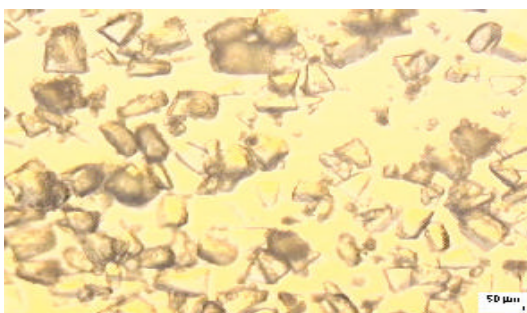
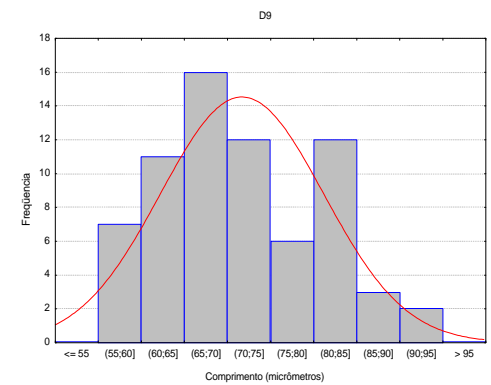
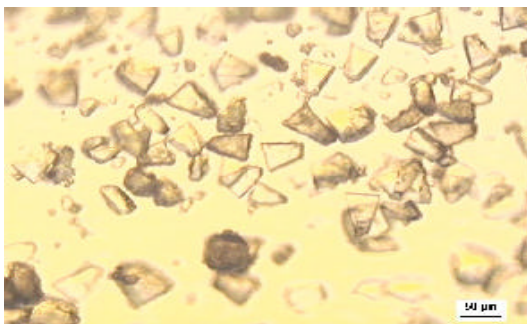
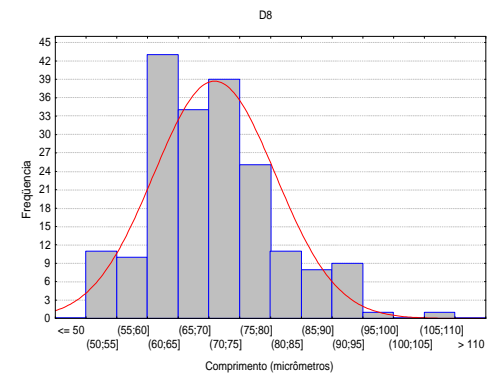
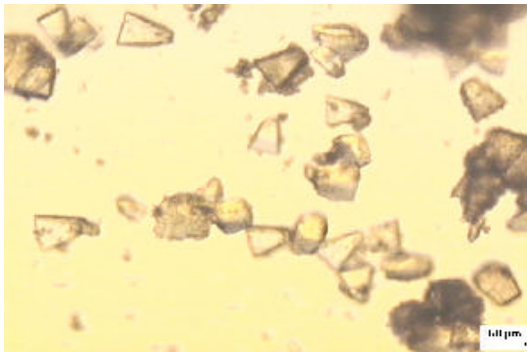
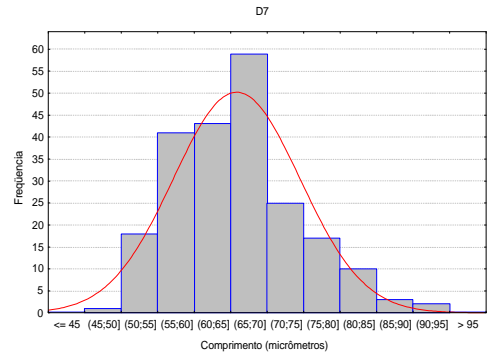
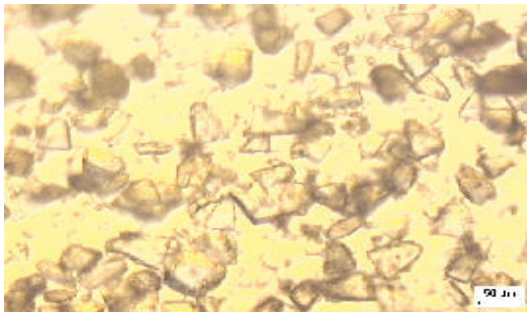
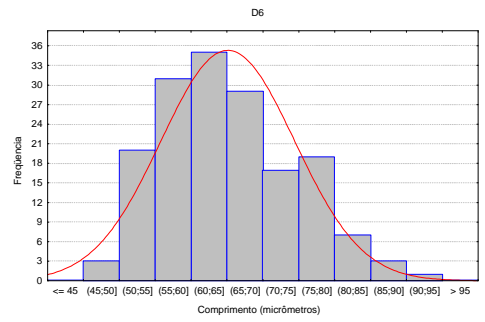
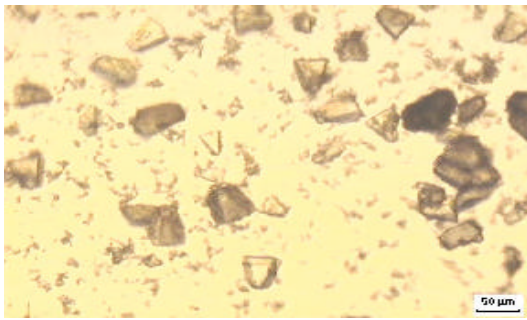


Figura 4.18b. Seqüência de microfotografias durante a cristalização a 15°C, pH 5,0 e 0,05% SEM (continuação).

Tabela 4.17. Diâmetros médios do experimento sete (pH 5,0, 15°C, 0,05% SEM)

Tratamento	Tempo (min)	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	Erro padrão ( $\mu\text{m}$ )
7	0	40,5		
7	14	50,16684	4,0886	0,35198
7	25	59,86918	5,0677	0,4292
7	36	65,29398	3,8965	0,4223
7	46	67,88256	5,7172	0,4952
7	65	72,44598	5,6553	0,8781
7	92	76,44244	5,3238	0,7259
7	113	87,11927	6,7014	0,5880
7	135	100,3048	7,8927	0,71394
7	165	101,4564	8,4700	1,14
7	187	101,8078	7,5111	0,9238

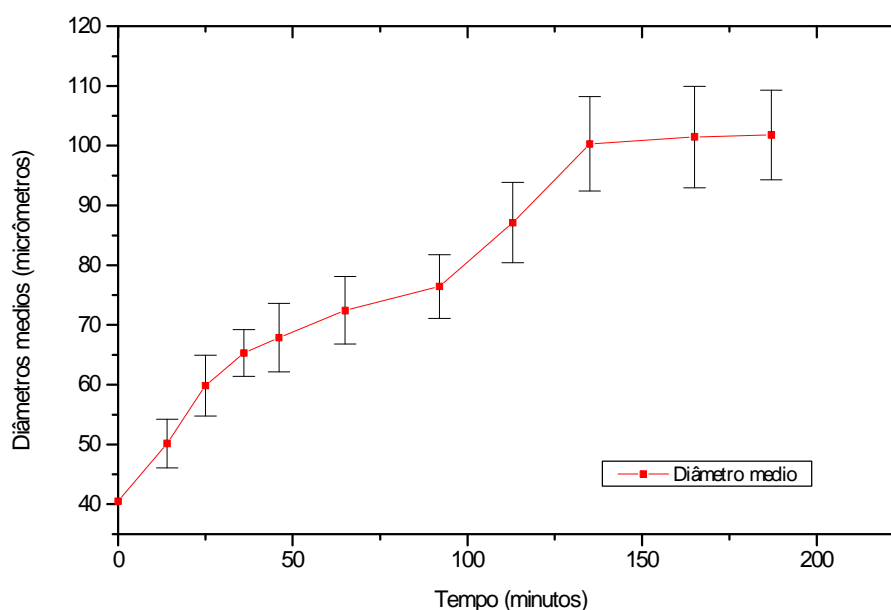


Figura 4.19. Curva de distribuição de diâmetros médios em função do tempo de batelada.

A curva de distribuição de diâmetros médios aritméticos, Figura 4.19, correspondentes às medidas de aproximadamente 200 cristais, exibe um comportamento que tende a uma distribuição normal (vide Figura 4.18), apresentando medidas pouco acima e abaixo do valor médio, em pequenas porcentagens.

Deve-se ressaltar que para o cálculo do verdadeiro perfil de variação de diâmetros médios (estatístico, geométrico, etc) durante o processo de cristalização é indispensável conhecer a distribuição de tamanhos de partículas em cada intervalo de tempo de cristalização, sendo a técnica de microscopia por tanto não adequada para este fim. É recomendável neste caso utilizar a técnica de peneiramento ou outros.

A microscopia ótica então auxilia na obtenção de diâmetros médios aritméticos como é demonstrado nas Figuras 4.18 e 4.19.

É praticamente impossível assegurar idênticas condições de tratamentos para os cristais, em todo o interior do cristalizador, Além disso, novos cristais nascem durante o processo de cristalização, resultando sempre em um produto com tamanhos de cristais diferenciados.

Na Figura 19 pode-se observar uma sobreposição pronunciada para alguns diâmetros médios refletindo a baixa eficiência do sistema de agitação em manter uma suspensão homogênea que garanta uma excelente distribuição de tamanhos de cristais. No final do processo, próximo das condições de equilíbrio, verifica-se que não existe diferença significativa entre as médias dos diâmetros, como esperado, porém, nestas condições a transferência de massa é quase nula e não ocorre um crescimento apreciável do cristal.

Na maior parte dos experimentos uma elevada quantidade de cristais de lactose foi depositado tanto no fundo do cristalizador quanto na serpentina do sistema de refrigeração, não sendo possível retirar amostras representativas para determinação da distribuição de diâmetros médios aritméticos dos cristais em função do tempo.

Assim, o uso da técnica de microscopia na determinação de tamanhos médios aritméticos no processo de cristalização em batelada, apresentou resultados satisfatórios. Estes dados seriam mais representativos em processos contínuos com controle automático, garantindo homogeneidade das condições em todo o cristalizador.

É recomendável otimizar o cristalizador em batelada utilizado neste experimento, melhorando seu controle de temperatura, seu sistema de agitação e a tomada de amostras no vaso de cristalização e no evaporador, para controlar a cristalização e garantir condições de trabalho ótimas e homogêneas que produzam uma distribuição de tamanho menos dispersa em cada experimento.

#### **4.4.2 Taxa de crescimento linear e taxa específica de deposição de massa na superfície de cristais de $\alpha$ -lactose**

Os dados de comprimento do cristal ( $L_m$ ) em função do tempo, apresentados no apêndice IV foram submetidos à regressão linear mediante a equação 4.11, utilizando o programa Estatística 5.5.

A partir das inclinações das curvas obtidas em cada tratamento experimental, foram determinadas as velocidades de crescimento do cristal ( $G$ ) e as taxas de deposição de massa cristalina ( $R_G$ ). Os resultados são apresentados na tabela 4.18 .

$$L_m = G \cdot t_c + L_0 = \frac{R_{G^*} \cdot b}{3 \cdot a \cdot r_c} \cdot t_c + L_0 \quad (4.11)$$

$L_m$  = Comprimento médio de cristais de  $\alpha$ -lactose ( $\mu\text{m}$ ),

$L_0$  = Comprimento médio teórico inicial de cristais de sementes de  $\alpha$ -lactose ( $\mu\text{m}$ ),

$G$  = Velocidade de crescimento dos cristais ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ),

$\alpha, \beta$  = Fatores de forma de superfície e volume respectivamente,

$t_c$  = Tempo de cristalização (min),

$\rho_c$  = Densidade de cristais de  $\alpha$ -lactose ( $\text{g}/\mu\text{m}^3$ ), e

$R_G$  = Taxas específicas de deposição de massa do cristal ( $\text{g}/(\text{cm}^2\text{min})$ )

Tabela 4.18. Taxas de crescimento linear e taxas específicas de deposição de massa de cristais de  $\alpha$ -lactose

Tratamento	G ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$R_{GX}10^6 \text{ g}/\text{cm}^2\text{min}$	$L_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$R^2$	SSR
1	0,3283	8,3554	48,32	0,929	330,62
2	0,2045	5,2046	39,47	0,977	85,39
3	0,2533	6,4466	34,62	0,942	255,14
4	0,1302	3,3136	45,88	0,840	282,72
5	0,1727	4,3953	49,52	0,836	606,50
6	0,1894	4,8203	47,26	0,879	306,64
7	0,1264	3,2169	40,63	0,975	40,59
8	0,1029	2,6189	44,61	0,827	202,38
9	0,2662	6,7749	41,17	0,923	65,90
10	0,2581	6,5688	41,58	0,914	52,19
11	0,1462	3,7209	43,38	0,840	118,30
12	0,1144	2,9115	45,23	0,864	195,08
13	0,1426	3,6292	43,18	0,940	109,87
14	0,1466	3,7310	41,53	0,899	73,27
15	0,1301	3,3111	41,80	0,924	59,13
16	0,1211	3,0821	42,06	0,885	78,84
17	0,2556	6,5052	43,13	0,907	97,02
18	0,2045	5,2046	39,47	0,977	85,39

Os resultados da análise estatística (ANOVA) da regressão, para a variável velocidade de crescimento dos cristais (G) dos primeiros oito tratamentos (primeiro fatorial), listados na tabela 4.18, demonstram, que os efeitos dos fatores temperatura (T), percentagem de sementes (%SEM), pH e a interação T\*pH, são estatisticamente significativos ao nível de 5% ( $p=0,05$ ).

Tabela 4.19. Análise estatística (ANOVA) para a variável G

FATOR	SQ	G.L	Q.M	F	p
T	0,013203**	1**	0,013203**	90,30556**	0,002471**
%SEM	0,009955**	1**	0,009955**	68,08662**	0,003727**
pH	0,008052**	1**	0,008052**	55,07202**	0,005063**
T*pH	0,007212**	1**	0,007212**	49,32803**	0,005929**
Erro	0,000439	3			
SQT	0,038860	7			

Com estes resultados foi construída a curva de superfície de resposta para G em função do pH e da temperatura, como visto na Figura 4.20.

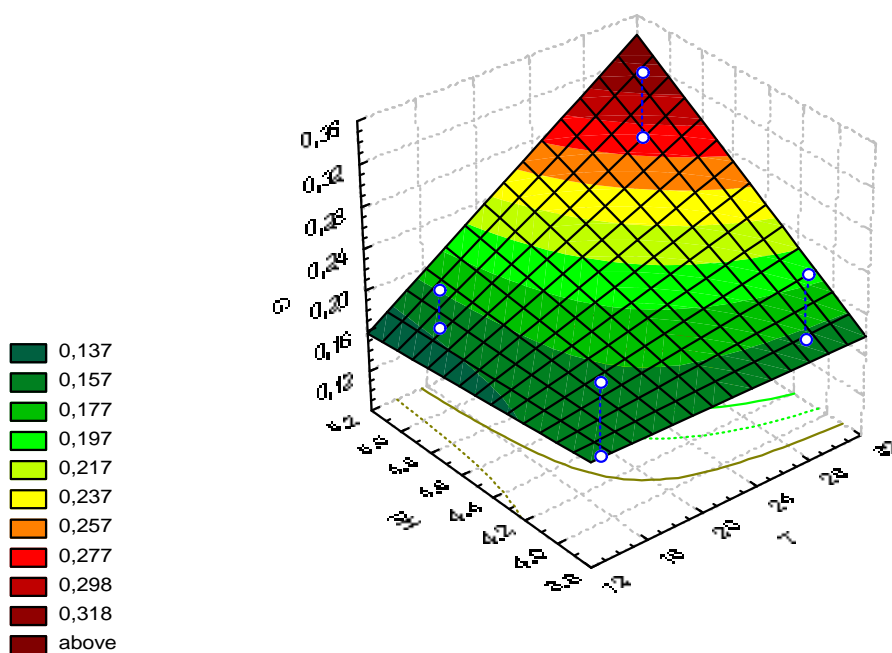


Figura 4.20. Superfície de resposta da velocidade de crescimento de cristais em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T) dos oito primeiros tratamentos.

Observa-se a clara tendência do aumento de G com o aumento dos valores da temperatura e do pH. Significando que para obter cristais de tamanho maior no processo em batelada deve-se usar valores de pH e temperatura mais baixos. Ao contrário, teria-se velocidades de crescimento altas favorecendo assim a diminuição do tamanho dos cristais quando da operação em temperaturas e pH altos. Para minimizar a resposta G deve-se operar o cristalizador em temperaturas mais altas que 30°C e pH menor que 4,0.

A otimização desta resposta depende do resultado final desejado, pois é possível atingir altas velocidades de crescimento de cristais e aumentar o tamanho dos cristais em detrimento do rendimento do processo.

Para aprofundar a avaliação sobre a resposta de G foi construída a curva de superfície de resposta (Figura 4.21) com os resultados do segundo fatorial para esta variável (tabela 4.18). Nesta Figura observa-se um ponto de mínimo com as coordenadas  $T=34^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,0$ ,  $G=0,135$  ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ). Estes resultados confirmam que baixos valores de pH e de altas temperaturas no processo de cristalização de  $\alpha$ -lactose levam a valores de G muito baixos.

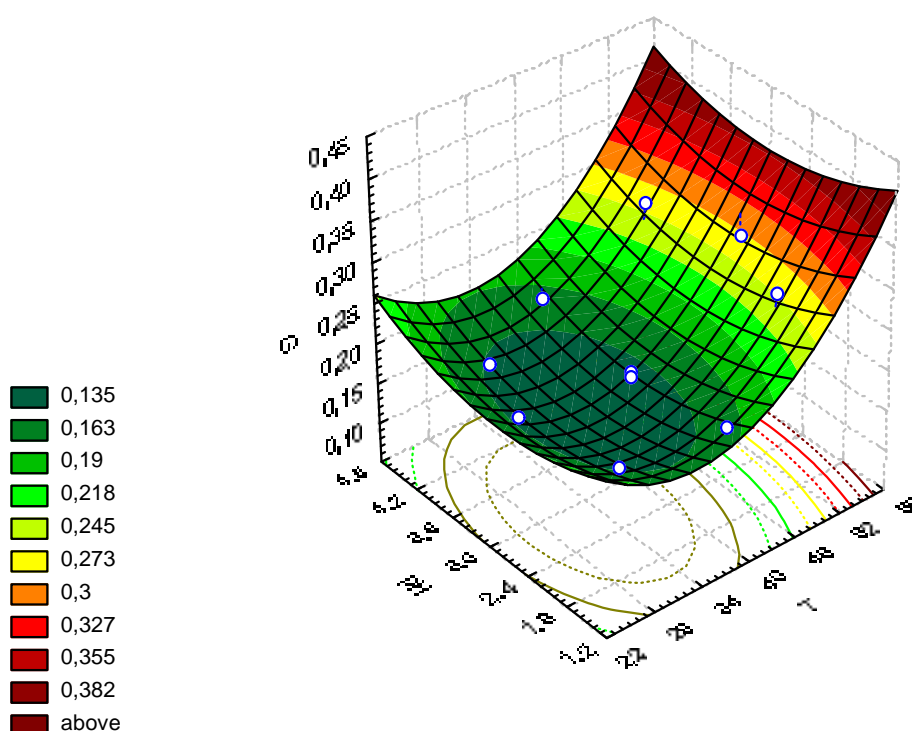


Figura 4.21. Superfície de resposta da velocidade de crescimento de cristais em função dos níveis de pH e da temperatura de resfriamento (T) para os nove tratamentos finais.

Por outro lado o fato da variável percentagem de sementes ser estatisticamente significativa a 5% de probabilidade, implica poder manipulá-la como uma variável adicional em um terceiro grupo de experimentos visando observar seu comportamento na resposta da variável G.

Os dados de velocidade média de crescimento de cristais apresentados na tabela 4.18 assumem que todos os cristais, em condições idênticas de tratamento em todos os pontos do cristalizador independentemente de seus tamanhos, crescem com igual velocidade. Trabalhos experimentais demonstram (NÝVLT, 2001), entretanto, que, para diversos sistemas, um desvio considerável desse comportamento pode ser observado, no qual os cristais maiores crescem mais rápido que os menores.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A lactose é constituída por uma mistura dos isômeros  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose, que apresentam diferenças tanto na forma do cristal quanto na solubilidade, sendo que a mutarrotação da  $\alpha$ -lactose em  $\beta$ -lactose é um fator que afeta sua solubilidade.

Foram obtidos dados de solubilidade para  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose na faixa de temperaturas de (10 a 90)°C. Observa-se que a elevação da temperatura do sistema aumentou o conteúdo de equilíbrio de lactose na água, ou seja, aumentou a solubilidade da lactose, concordando com os resultados de Fox (1997). Verificou-se também que entre as temperaturas de 70°C e 90 °C a solubilidade aumentou rapidamente. Deve-se notar que a solubilidade da lactose em água é relativamente baixa quando comparada com a de outros açúcares.

Os resultados de solubilidade da  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose em misturas de etanol-água às temperaturas de (30 e 40) °C, mostram em ambos os casos, uma rápida diminuição da solubilidade da lactose com o aumento do teor de etanol na mistura. A  $\alpha$ -lactose apresentou uma solubilidade quase nula na mistura com etanol absoluto de alta pureza, razão pela qual o etanol foi utilizado como solvente de lavagem no processo de filtração. O etanol é amplamente utilizado, a nível industrial, para manter suspensas as sementes a serem adicionadas nos processos de cristalização induzida.

A elevação do ponto de ebulição de soluções aquosas de lactose foi determinada em concentrações de sólidos solúveis na faixa de (12,4 a 68,4)% (m/m) e pressões entre ( $2,4 \times 10^3$  e  $9,3 \times 10^4$ ) Pa (abs ). Na faixa de concentrações de (12,7 a 29,4)% (m/m), a elevação no ponto de ebulição foi praticamente independente da pressão variando somente com o conteúdo de lactose na solução. Em concentrações de lactose superiores a 24,9% (m/m) este comportamento não foi observado. Os dados experimentais foram adequadamente preditos com o modelo empírico proposto por CRAPISTE e LOZANO (1988), que considera a influencia da pressão e da concentração sobre a elevação do ponto de ebulição.

A técnica de superfície de resposta foi utilizada para a otimização dos 18 experimentos de cristalização em escala piloto. Foi avaliada a influência da temperatura e do pH da solução, das interações T\*pH e da concentração inicial de sementes sobre o rendimento da cristalização, a velocidade de crescimento dos cristais, o tamanho dos cristais e sobre a constante de Page. O modelo de Page apresentou melhores ajustes aos dados cinéticos de cristalização da lactose

Os incrementos da temperatura de resfriamento da solução aumentaram o valor nas respostas  $K_{EST}$ , REND e G. Foi observada a tendência de se alcançar taxas de cristalização maiores com o aumento da temperatura no cristalizador embora a solubilidade da lactose diminuía com o aumento de temperatura no cristalizador. Isto é explicado considerando que o efeito da mutarrotação da lactose ajudou no incremento da taxa de cristalização da lactose obedecendo a uma cinética de primeira ordem em solução.

Para as respostas  $K_{EST}$  e REND, a diminuição do pH da solução no cristalizador contribuiu para o seu aumento. A elevação do valor do pH da solução no cristalizador, ocasionou aumento na variável resposta G.

As melhores condições de operação para obtenção de máximo rendimento foram temperatura da solução de 40°C e pH de 4,0. As concentrações iniciais de sementes avaliadas (0,1 a 0,2)% (m/m), apresentam pequena influência sobre o comportamento destas respostas.

O método de microscopia ótica foi adequado para a determinação do diâmetro médio dos cristais embora o procedimento seja demorado. Com os dados de diâmetros médios foi possível avaliar os parâmetros cinéticos, tais como taxa média de crescimento de cristais G, e taxa de deposição de massa na superfície cristalina  $R_G$ . Verificou-se a tendência do aumento da velocidade de crescimento dos cristais com o aumento do pH, da temperatura e do teor de sementes, encontrando-se um ponto mínimo para G em pH 3,0 e 34°C.

Os dados resultantes da microscopia permitiriam avaliar os fatores de forma superficial,  $\alpha$ , e de volume,  $\beta$ , obtidos em boa concordância com HODGES et al. (1993).

Por último, a determinação da pureza de cristais de lactose utilizando cromatografia líquida de alto desempenho, apresentou resultados rápidos e muito precisos. As condições de operação otimizados foram vazão da fase móvel, de 1,2

mL/min, tempo de residência na coluna de troca iônica de 10 minutos, e temperatura de 30 °C.

Pela falta de controle no aparelho de cristalização foi impossível garantir taxas de resfriamento baixas na câmara cristalizadora o que ocasiona o aparecimento de muitos cristais pela nucleação uma vez alcançada a zona lábil. Isto influencia tanto na velocidade crescimento de cristais, bem como na distribuição de tamanho de partículas no produto final.

Em todos os tratamentos procurou-se manter a concentração inicial no cristizador em 60% (m/m<sub>0</sub>) de lactose. Este controle foi dificultado pela falta de um equipamento para medidas de concentração e de um termopar no evaporador com os quais seria possível garantir a concentração fixa inicial no aparelho de cristalização.

A título de sugestões para trabalhos futuros concernentes ao tema desenvolvido tem-se:

1. A melhoria do procedimento de semeadura e tratamento das sementes, procedendo por exemplo ao peneiramento dos cristais para eliminação dos micro-cristais em suspensão.

2. A melhoria do sistema de agitação do cristizador, garantindo uma homogeneidade das propriedades no cristizador, bem como uma distribuição dos cristais mais uniforme durante o processo de cristalização da lactose, pois em todos os experimentos observou-se a sedimentação dos cristais maiores, não permitindo uma amostragem representativa do verdadeiro perfil de tamanho de cristais no experimento.

3. Um estudo da distribuição de tamanho dos cristais em função da velocidade de agitação, a qual durante este experimento foi mantida constante, em 89 rpm. É indispensável dotar o aparelho de um sistema de agitação mais eficiente e com disponibilidade para variação da velocidade de rotação em uma faixa entre 100 e 400 rpm.

4. Dotar o aparelho de controladores de temperaturas na câmara de concentração e de cristalização, permitindo conduzir a cristalização por batelada da lactose com controle da supersaturação e garantir cristais de tamanho e distribuição desejados.

5. A utilização de uma técnica mais rápida e eficiente de avaliação do tamanho de cristais e de sua distribuição, para fazer o balanço populacional de cristais de lactose.

6. Determinar a largura da zona metaestável pelos métodos politérmico ou isotérmico para as soluções de lactose, para definir a verdadeira faixa de supersaturações de trabalho na cristalização da lactose. Este estudo também permitirá

incluir o efeito do coeficiente de supersaturação nas respostas estudadas, se forem obtidos os coeficientes de transferência de massa no líquido e na superfície de integração do cristal e determinada a resistência principal no processo de cristalização.

7. É recomendável otimizar o cristalizador de batelada utilizado neste experimento, melhorando seu controle de temperatura, seu sistema de agitação e a tomada de amostras no vaso de cristalização e no evaporador, para controlar a cristalização e garantir condições de trabalho ótimas e homogêneas que produzam uma distribuição de tamanho menos dispersa em cada experimento.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-SALAM, M.H., EL-SHIBINI. & S.MAHFOUZ, M.B. Content of Minerals, Trace Elements and Vitamins in Permeates of Different Cheese Whey. **Journal Society Dairy Technology**, p.38, 53, 1985.

ANUALPEC. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2001.579p.

BEM-HASSAM, R.M. & GHALY, A.E. Continuous propagation of *kluveromyces fragilis* in cheese whey for pollution potential reduction. **Applied Bichemistry and Boitechnology**, v.47, p.89-105, 1994.

BORCULODOMO INGREDIENTES Ltda. Disponível em: <<http://www.borculodomo.com>>. Acesso em 10/02/04.

CABRAL, R.A.F. **Influência da temperatura e fração de água nos parâmetros reológicos do extrato de café**. 2000.129p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, UNESP, São José do Rio Preto-SP.

CARIC, M. **Concentrated and dried dairy products**. New York. VCH Publishers, inc, p.1-249, 1994.

CHIANESE, A., DI BERNARDINO, F. & JONES, A.G. **On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer**. Chemical Engineering Science, v.48, p.551-560, 1993.

CRAPISTE, G.H. & LOZANO, J.E. Effect of Concentration and Pressure on the Boiling Point Rise of Apple Juice and Related Sugar Solutions. **Journal of Food Science**, v.53, p.865, 1988.

CUNHA, J.C. Composição do soro de queijo. Ciência, Tecnologia e Meio ambiente, 2000. Disponível:<http://WWW.radiobras.gov.br>. Acesso em: 20 março, 2004.

DELANEY, R.A.M. Application of Ultrafiltration in the Dairy Industry. **Cult. Dairy. Prod. J.** New York. Elsevier Science Publisher, v.5, p.11-16. 1981.

ECONOMIC RESEARCH SERVICE. USA. ERS, Departament of Agriculture, 2003. Disponível em:<<http://usda.mannlib.cornell.edu/data.sets/livestock/89032>. Acesso em: 20 março, 2004.

FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W., MAUS, L. & ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. 2.Ed. Rio de Janeiro, Guanabara, p. 670, 1982.

FOX, P.F. **Advance dairy chemistry**. New York. Chapman & Hall, v.3, p.9-31, 1997.

GERBRAS QUIMICA FARMACEUTICA Ltda. Disponível em: <<http://www.gerbras.com.br>>. Acesso em 08/02/04.

GIRALDO-ZUÑIGA, A. D. **Proposição de uma rota alternativa para o processo de purificação das proteínas a-lactoalbumina e b-lactoglobulina do soro de queijo in natura**. 2003.87p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa – MG.

GLOVER, F.A. **Modern Dairy Technology**. London and New York. Elsevier Appl.Sci.Publ, v.1, p.325, 1986.

HARJU, M., VESANEM, K., PERTTILA, M. & JALKANEN, M. **A New Method to Improve the Yield and the Lactose Manufacture**. Brussels. Brief com. And abstract. Poster 23<sup>rd</sup> Int. Dairy Congress, v.2, p.427, 1990.

HELDMAN, D.R. & SINGH, R.P. **Food Process Engineering**. 2<sup>nd</sup> ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.

HODGES, G.E., LOWE, E.K. & PATERSON, A.H.J. A Mathematical Model for Lactose Dissolution, **The Chemical Engineering Journal**, v.53, p.25-33, 1993.

HOSINGER, V.H. Application of Lactose Modified Milk and Whey. **Food Technology**, v.32, p.35-40, 1978.

HRAMTSOV, A.G., ROKHMISTROV, V.V., EVDOKIM, I.A., KOSTINA, V.V., ABDULINA, E.R. & PAVLOV, V.A. **Milk Sugar Making by Membrane Technology**. Montreal. Brief comm. And abstract. Posters 23<sup>rd</sup> Int. Dairy Congress, v.2, p.323, 1990.

JAGADESH, D., KUBOTA, N., YOKOTA, M., SATO, A. & TAVARE, N. Large and Mono-sized Product Crystals from Natural Cooling mode Batch Crystallizers. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, p.865-873, 1996.

McCABE, W.L., SMITH, J.C. & HARRIOT, P. **Operações unitárias em engenharia química**. Espanha. 4<sup>a</sup> Ed: Mc Graw Hill, p.925-965, 1997.

MOREIRA, B.M. **Influência de impurezas na cinética de cristalização de sacarose avaliada através da reologia de solução de sacarose**. 2003.56p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, UNESP, São José do Rio Preto-SP.

MOREIRA, M.A. **Caracterização de hidrolisados de proteína láctea co-precipitada**. 1999.79p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) –Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

MORESI, M. & SPINOSI, M. **Physical Properties of Concentrated Apple Juices**. In: Engineering and Food Vol.1. Engineering Sciences in the Food Industry. Edited by McKenna, B.M, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Essex, p.475, 1984.

MUIR, D.D. & BANKS, J.M. Composition of Permeate of Cheese Whey. **Society Dairy technology**. New York. Elsevier Science, p.38, 1161, 1985.

MULLIN, J.W. **Crystallization**. 3a.ed.Oxford, CRS Press, p.26, 369, 1993.

NICKERSON, T.A. Lactose. In Fundamentals of Dairy Chemistry, B.H. Webb, And A.H. Johnson (Editors). Avi Publishing Co., Westport, Conn, p.364, 1976.

NOEL. & ROLAND. (Eurofía Industrie S.A. Wissours, FR). **PCT International Patent Application**. 2002/563332. Disponível em: <http://www.uspto.gov/>. Consultada em Janeiro de 2003.

NÝLT, J., HOSTOMSKÝ, J. & GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos: Edufscar, p.84, 2001,

NÝVLT, J. **Calculation of the kinetics of crystallization based on a single batch experiment**. Collection des Travaux Chimiques Tcheques, v.54, p.3187-3197, 1989.

NÝVLT, J. **Industrial Crystallization – The state of the art.2**. Verlag Chemie: Ed. Weinheim, p.180, 1982.

NÝVLT, J. **The kinetics of industrial crystallization**. Amsterdam: Elsevier Science Publishres, p.350, 1985.

PEREIRA, A. **Cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado**.1997.144p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia-MG.

PEREIRA, C.D., DIAZ, O. & COBOS, A. Valorization of By-products from Ovine Cheese Manufacture: Clarification by Thermocalcic Precipitation/Microfiltration before Ultrafiltration. **International Dairy Journal**, v.12, p.773-783, 2002.

PERRY, R. & CHILTON, C. **Manual de engenharia química**, 5<sup>th</sup> ed., Ed: Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1986.

PUHAN, Z. & HALTER, N. Average Composition of Permeates from Cheese Whey.**Dairy Journal**. North Europe. Elsevier Science Publisher, p.33, 50, 1984.

RENNER, E. & ABD EL-SALAM, M.H. **Application of ultrafiltration in the dairy industry**. London and New York: Elsevier applied science, p.314-21, 1991.

REXROAT, T.M. & BRADLEY, R.L. Utilization of Permeate. **Journal Dairy Science**. New York. Elsevier Application Science, v.69, 1986.

SGARBIERI, V. A Nata do Soro. **Jornal da Unicamp**. Campinas, SP, Brasil, n.194, p.2, Out. 2002.

SINGH, R.K., BASANT, B., SHAH, S., SUZANE, N. & JAMES, V.CH.  $\alpha$ -Lactose Monohydrated from Ultrafiltered Whey Permeate in one-step Crystallization using Ethanol-Water Mixtures. **Journal Food Science**. Purdue University. Department of Food Science v. 56, p.777-788, 1991.

SISO, M.I.G. The Biotechnological Utilization of Cheese Whey: A Review. **Bioresource Technology**. Coruña, Spain. Elsevier science Ltd, v.57, p1-11, 1996.

TAVARE, N.S. & GARDSIDE, J. Simultaneous estimation of crystal nucleation and growth kinetics from batch experiments. **Chemical Engineering**. v.64, n.3, p.109-118, 1986.

TAVARE. N.S. Batch crystallizers. In: AMUNDSON, N.R. & LUSS, D. **Reviews in chemical engineering**, vol 7 n. 3-4. London, Freund Publishing House, p.211-355, 1991.

TOSI, E., CAZOOLY, N. & CATALANO, O. Uso de la harina de triticale y suero de leche ultrafiltrado en polvo para la fabricación de pastas frescal. **Alimentaria**, v.39, p.39-41,1997.

WEY, J.S. **Batch crystallization in handbook of industrial crystallization**. Chap10: Myerson, A.S. Editores. Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993.

WONG, N.P., LA CROIX, D.E. & Mc-DONOUGH, F.E. Content of Minerals, Trace Elements and Vitamins in Permeates from Different Cheese Whey. **Journal Dairy Science**, p.61, 170, 1978.

WOYCHIK, J.H. **Whey and Lactose**. In: CRC Handbook of Processing and Utilization in Agriculture. (I.A.Wolff ed) CRC Press, Boca Raton, FL, v.1, pp 43-431, 1982.

ZADOW, J.G. **Lactose Utilization**. In: CSIRO Food research quarterly, v.1, p.99-106, 1991.

ZADOW, J.G. **Utilization of Milk Components:Whey**. In: CSIRO Food research Modern Dairy Technology, v.1, p.313-373, 1994.

ZAMAN, A.A., McNALLY, T.W. & FRICKE, A.L. Vapor Pressure and Boiling Point Elevation of Slash Pine Black Liquor: Predictive models With Statical Approach. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.37, p.277, 278, 1998.

## **APÊNDICES**

## **APÊNDICE I**

## APÊNDICE I

Este apêndice apresenta os dados de temperaturas de ebulição de soluções aquosas de lactose em diferentes concentrações.

Tabela I.1. Dados experimentais do ponto ebulição de soluções aquosas de lactose em diferentes concentrações.

$X_p = 12,7$		$X_p = 16,8$		$X_p = 22,3$		$X_p = 29,4$	
P mmHg	TELac °C	P mmHg	TELac °C	P mmHg	TELac °C	P mmHg	TELac °C
18,8	21,3	47,1	37,1	49,0	37,9	47,8	37,5
108,6	53,4	77,6	46,6	79,4	47,2	78,2	47,0
181,6	64,5	114,2	54,5	118,8	55,4	115,8	55,0
196,4	66,2	128,6	57,0	124,5	56,4	127,2	57,0
201,1	66,8	151,6	60,6	146,7	59,9	150,0	60,5
203,3	67,0	181,2	64,5	182,5	64,7	181,7	64,8
204,6	67,2	188,0	65,3	184,6	65,0	186,8	65,4
205,5	67,3	209,1	67,7	211,0	68,0	209,7	68,0
206,3	67,4	209,3	67,7	204,7	67,3	207,7	67,8
207,2	67,4	237,9	70,6	243,0	71,2	239,6	71,0
208,3	67,6	240,8	70,9	238,7	70,8	240,1	71,1
209,8	67,7	255,0	72,3	251,0	72,0	253,6	72,4
212,2	68,0	291,1	75,4	295,4	75,8	292,6	75,8
216,5	68,4	293,9	75,6	285,5	75,0	290,9	75,6
226,4	69,5	335,4	78,8	332,5	78,7	334,4	79,0
264,1	73,0	387,7	82,4	395,2	83,0	390,2	82,8
484,9	88,0	433,9	85,2	446,7	86,1	438,3	85,7
600,6	93,7	444,3	85,8	440,0	85,7	442,8	86,0
600,8	93,7	475,5	87,6	466,4	87,2	472,3	87,7
601,3	93,7	529,2	90,4	533,4	90,7	530,7	90,7
600,5	93,7	574,8	92,6	588,6	93,3	579,9	93,1
600,1	93,7	551,2	91,5	543,2	91,2	548,5	91,6
600,2	93,7	571,9	92,5	561,4	92,0	568,4	92,5

P : Pressão de vácuo na câmara de evaporação (mm Hg)

TELac : Temperatura de ebulição da solução de lactose (°C)

$X_p$  : Fração em massa de soluções de lactose (m/m)

Tabela I.1. Dados experimentais do ponto de ebulição de soluções aquosas de lactose em diferentes concentrações (continuação).

$X_p = 33,4$		$X_p = 40,4$		$X_p = 48,4$		$X_p = 54,9$	
P mmHg	TELac °C	P mmHg	TELac °C	P mmHg	TELac °C	P mmHg	TELac °C
47,4	37,5	48,4	38,0	48,5	38,1	51,0	39,8
77,9	47,0	78,8	47,5	79,8	47,7	82,7	49,3
115,0	55,0	117,4	55,7	124,0	56,8	134,1	59,4
127,9	57,2	125,8	57,1	118,4	55,8	110,7	55,3
150,8	60,8	148,3	60,6	134,8	58,6	124,1	57,7
181,4	64,8	182,1	65,2	189,5	66,1	195,0	67,7
187,4	65,6	185,7	65,6	166,9	63,3	155,3	62,6
209,4	68,1	210,4	68,4	225,0	70,0	235,3	72,0
208,5	68,0	206,1	68,0	175,7	64,4	158,5	63,1
238,7	71,1	241,3	71,6	267,2	74,0	288,4	76,8
240,5	71,2	239,4	71,4	230,1	70,5	223,1	70,8
254,3	72,5	252,3	72,6	239,0	71,4	228,2	71,3
291,9	75,8	294,1	76,3	302,6	76,9	312,2	78,7
292,4	75,9	288,0	75,8	272,8	74,5	256,0	74,0
334,9	79,1	333,4	79,3	329,8	79,0	324,5	79,7
388,9	82,8	392,9	83,4	400,3	83,8	413,6	85,8
436,1	85,7	442,7	86,4	455,4	87,1	478,7	89,5
443,6	86,2	441,3	86,3	437,0	86,1	429,7	86,7
473,9	87,9	469,2	87,9	458,7	87,3	443,4	87,5
529,9	90,8	532,1	91,2	540,0	91,6	549,3	93,2
577,4	93,1	584,7	93,7	644,5	96,4	702,0	99,9
549,9	91,8	545,7	91,9	526,3	90,9	508,5	91,1
570,2	92,8	564,8	92,8	528,9	91,1	502,2	90,8

P : Pressão de vácuo na câmara de evaporação (mm Hg)

TELac : Temperatura de ebulição da solução de lactose (°C)

$X_p$  : Fração em massa de soluções de lactose (m/m)

Tabela I.1. Dados experimentais do ponto de ebulição de soluções aquosas de lactose em diferentes concentrações (continuação).

$X_p = 60,5$		$X_p = 68,4$	
P mmHg	TELac °C	P mmHg	TELac °C
47,4	39,0	48,4	40,5
77,9	48,7	78,8	50,1
115,0	56,7	117,4	58,4
127,9	59,0	125,8	59,9
150,8	62,6	148,3	63,5
181,4	66,7	182,1	68,1
187,4	67,4	185,7	68,5
209,4	70,0	210,4	71,4
208,5	69,8	206,1	70,9
238,7	73,0	241,3	74,6
240,5	73,2	239,4	74,4
254,3	74,5	252,3	75,6
291,9	77,8	294,1	79,3
292,4	77,8	288,0	78,8
334,9	81,1	333,4	82,4
388,9	84,9	392,9	86,6
436,1	87,8	442,7	89,7
443,6	88,3	441,3	89,6
473,9	90,0	469,2	91,2
529,9	92,9	532,1	94,5
577,4	95,3	584,7	97,1
549,9	93,9	545,7	95,2
570,2	94,9	564,8	96,2

P : Pressão de vácuo na câmara de evaporação (mm Hg)

TELac : Temperatura de ebulição da solução de lactose (°C)

$X_p$  : Fração em massa de soluções de lactose (m/m)

## **APÊNDICE II**

## APÊNDICE II

Este apêndice apresenta os dados de concentração de lactose na solução em função do tempo de cristalização.

Tabela II.1. Resultados dos oito primeiros tratamentos (primeiro fatorial).

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (% m/m)*	TEMPO (minutos)	TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (% m/m)*	TEMPO (minuto)
1	59	0	4	24,5	278
1	49	14	5	62,4	0
1	46	25	5	49,5	17
1	43	36	5	48	32
1	42	46	5	47,2	47
1	39,4	65	5	46,5	63
1	37,2	92	5	43,7	98
1	34,8	113	5	43	127
1	33,8	135	5	41	170
1	30,2	165	5	39	215
1	29,6	187	5	37	260
2	68,2	0	5	36	295
2	53,8	12	6	60,5	0
2	50,2	28	6	50	10
2	47,4	40	6	46,5	23
2	44,8	55	6	42,5	43
2	41,4	70	6	41,5	76
2	39	85	6	42	128
2	36,5	103	6	39,5	173
2	34,8	126	6	38,2	203
2	31,7	149	6	37,5	233
2	29,8	195	7	59	0
2	25,5	315	7	47	22
3	55	0	7	46	36
3	45,2	19	7	44,6	55
3	43	35	7	43,2	88
3	41,2	55	7	41,5	118
3	39,4	70	7	40	155
3	38,2	85	7	38,8	185
3	36	100	7	37,5	215
3	35	130	7	36	245
3	32,2	175	7	33,8	300
3	30,8	205	8	59,5	0
3	29	251	8	47,5	16
4	60,5	0	8	46	28
4	49	10	8	44	58
4	46,5	20	8	42,5	88
4	43	43	8	40,8	119
4	40	64	8	40	153
4	37,5	84	8	38,9	183
4	34	114	8	37,5	213
4	31	148	8	36	245
4	28,8	183	8	34,5	275
4	26,5	233	8	34,5	275

Tabela II.2. Resultados de medições da concentração na solução ( segundo fatorial ).

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (% m/m)*	TEMPO (minutos)	TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (% m/m)*	TEMPO (MINUTO)
9	60	0	14	59	0
9	45,5	12	14	42,7	17
9	40,1	30	14	37,5	38
9	35,4	52	14	33,5	62
9	32,5	74	14	29,5	91
9	31,3	94	14	28,8	121
9	32	116	14	28	153
10	62	0	14	27,5	184
10	46,9	11	15	60	0
10	40,5	26	15	47,8	11
10	34,8	42	15	42,3	30
10	32,8	66	15	37,7	48
10	31,6	82	15	32,5	80
10	31,2	100	15	29,7	110
11	61,3	0	15	28,7	140
11	48,3	9	15	27,7	172
11	44,9	24	15	27,1	204
11	39,2	44	16	62,7	0
11	34,7	65	16	45,7	18
11	31	87	16	41,3	34
11	30	111	16	36,4	51
11	27	144	16	32	83
11	26,2	171	16	30	113
12	59	0	16	28,3	144
12	46	9	16	27,5	174
12	43,6	26	16	27,2	204
12	40,7	48	17	59,5	0
12	36,4	81	17	49	10
12	33	111	17	41,8	25
12	31	141	17	37,6	42
12	28	177	17	34,7	72
12	26,5	215	17	33,6	102
12	25,2	245	17	33,4	132
12	24	276	18	68,2	0
13	64,8	0	18	53,8	12
13	54	12	18	50,2	28
13	51,5	28	18	47,4	40
13	49,6	43	18	44,8	55
13	47	73	18	41,4	70
13	43,1	106	18	39	85
13	40,6	136	18	36,5	103
13	37,9	167	18	34,8	126
13	35,7	197	18	31,7	149
13	34,5	227	18	29,8	195
13	32,5	257	18	25,5	315

### **APÊNDICE III**

### APÊNDICE III

Este apêndice apresenta as taxas de cristalização de lactose avaliadas a partir do modelo de PAGE.

Tabela III.1. Taxas de cristalização e razão de concentração em função do tempo

pH	% SEM	T (°C)	(C1-Cs)/(C2-Cs)	$\frac{dC}{dt} \times 100$	t (min)
5	0,05	30	1		0
5	0,05	30	0,739813707	29,00952679	14
5	0,05	30	0,661757819	17,1978684	25
5	0,05	30	0,583701931	13,38317733	36
5	0,05	30	0,557683301	10,74946727	46
5	0,05	30	0,490034865	8,999663974	65
5	0,05	30	0,43279388	6,92522438	92
5	0,05	30	0,37034917	5,654318972	113
5	0,05	30	0,344330541	4,520642809	135
5	0,05	30	0,250663475	3,892909452	165
5	0,05	30	0,235052297	2,701630822	187
4	0,05	30	1		0
4	0,05	30	0,697694924	42,17493966	12
4	0,05	30	0,622118655	21,0390916	28
4	0,05	30	0,563337112	16,28937092	40
4	0,05	30	0,508754251	13,00293119	55
4	0,05	30	0,437376664	10,67365313	70
4	0,05	30	0,386992484	8,49719281	85
4	0,05	30	0,334508964	6,967782556	103
4	0,05	30	0,29882017	5,560870113	126
4	0,05	30	0,233740605	4,648522856	149
4	0,05	30	0,19385313	3,268703	195
4	0,05	30	0,103581475	2,242081633	315
5	0,15	30	1		0
5	0,15	30	0,715397572	18,69907005	19
5	0,15	30	0,651507231	10,40983756	35
5	0,15	30	0,599233316	7,874589906	55
5	0,15	30	0,546959401	6,560033875	70
5	0,15	30	0,512110124	5,529014181	85
5	0,15	30	0,448219783	4,842607464	100
5	0,15	30	0,419178719	3,805643065	130
5	0,15	30	0,337863739	3,150192374	175
5	0,15	30	0,29720625	2,37940572	205
5	0,15	30	0,244932334	1,926148626	251
4	0,15	30	1		0
4	0,15	30	0,712024841	37,80443044	10
4	0,15	30	0,649421546	20,49219888	20
4	0,15	30	0,561776932	13,82968297	43
4	0,15	30	0,486652977	10,23035973	64
4	0,15	30	0,424049682	7,962999175	84
4	0,15	30	0,336405068	6,153022743	114
4	0,15	30	0,261281114	4,404845194	148
4	0,15	30	0,206190214	3,147034206	183
4	0,15	30	0,148595182	2,258309912	233
4	0,15	30	0,098512546	1,518254865	278

Tabela III.1. Taxas de cristalização e razão de concentração em função do tempo  
(continuação)

pH	% SEM	T (°C)	(C1-Cs)/(C2-Cs)	$\frac{dC}{dt} \times 100$	t (min)
5	0,05	15	1		0
5	0,05	15	0,725362692	16,67275094	17
5	0,05	15	0,693428121	8,055272441	32
5	0,05	15	0,67639635	6,01548253	47
5	0,05	15	0,66149355	4,860970144	63
5	0,05	15	0,601882351	3,579069009	98
5	0,05	15	0,586979552	2,756959167	127
5	0,05	15	0,544400124	2,229349889	170
5	0,05	15	0,501820696	1,778075079	215
5	0,05	15	0,459241269	1,45062696	260
5	0,05	15	0,437951555	1,224081819	295
4	0,05	15	1		0
4	0,05	15	0,767034442	23,3981214	10
4	0,05	15	0,689379256	9,933290319	23
4	0,05	15	0,600630471	5,724579207	43
4	0,05	15	0,578443275	3,32832502	76
4	0,05	15	0,589536873	2,213554269	128
4	0,05	15	0,534068883	1,821458333	173
4	0,05	15	0,505225528	1,472927952	203
4	0,05	15	0,489694491	1,263445253	233
5	0,15	15	1		0
5	0,15	15	0,724587708	13,22137906	22
5	0,15	15	0,701636683	7,096666238	36
5	0,15	15	0,669505249	5,308000576	55
5	0,15	15	0,637373815	3,803696224	88
5	0,15	15	0,598357074	3,028473707	118
5	0,15	15	0,563930537	2,407801255	155
5	0,15	15	0,536389308	2,037363378	185
5	0,15	15	0,506552976	1,768304634	215
5	0,15	15	0,47212644	1,542192785	245
5	0,15	15	0,421634186	1,270522989	300
4	0,15	15	1		0
4	0,15	15	0,727712348	16,36387481	16
4	0,15	15	0,693676392	8,230808204	28
4	0,15	15	0,648295116	4,851808941	58
4	0,15	15	0,61425916	3,443695205	88
4	0,15	15	0,575685076	2,67363479	119
4	0,15	15	0,557532566	2,122759668	153
4	0,15	15	0,532572864	1,826691743	183
4	0,15	15	0,500805971	1,578562214	213
4	0,15	15	0,466770015	1,353422884	245
4	0,15	15	0,432734058	1,168846162	275
4	0,15	50	1		0
4	0,15	50	0,513661092	90,39902748	12
4	0,15	50	0,332541775	41,18962958	30
4	0,15	50	0,174900887	24,81478143	52
4	0,15	50	0,077633106	12,46273095	74
4	0,15	50	0,037384369	5,361397827	94
4	0,15	50	0,060862799	2,511740021	116
2	0,15	50	1		0

Tabela III.1. Taxas de cristalização e razão de concentração em função do tempo  
(continuação)

pH	% SEM	T (°C)	(C1-Cs)/(C2-Cs)	$\frac{dC}{dt} \times 100$	t (min)
2	0,15	50	0,525375142	113,1528797	11
2	0,15	50	0,32420964	57,57721212	26
2	0,15	50	0,145046614	34,90328084	42
2	0,15	50	0,082182394	15,35509246	66
2	0,15	50	0,044463863	8,630182811	82
2	0,15	50	0,031891019	4,634951541	100
4,4	0,15	40	1		0
4,4	0,15	40	0,634266423	59,47612184	9
4,4	0,15	40	0,538613026	28,81644272	24
4,4	0,15	40	0,378252919	20,71846415	44
4,4	0,15	40	0,251652834	13,07157458	65
4,4	0,15	40	0,147559432	8,027504878	87
4,4	0,15	40	0,11942608	4,402418065	111
4,4	0,15	40	0,035026023	3,317279328	144
4,4	0,15	40	0,012519342	0,928065835	171
2	0,15	30	1		0
2	0,15	30	0,661757819	41,83838373	9
2	0,15	30	0,599313108	18,47901681	26
2	0,15	30	0,523859083	13,24807382	48
2	0,15	30	0,411978977	9,486491225	81
2	0,15	30	0,323515637	6,616283286	111
2	0,15	30	0,271478379	4,742825084	141
2	0,15	30	0,193422491	3,649552354	177
2	0,15	30	0,154394546	2,414458219	215
2	0,15	30	0,120570328	1,833683923	245
2	0,15	30	0,089347973	1,368398276	276
3	0,15	25,86	1		0
3	0,15	25,86	0,759737847	26,12748503	12
3	0,15	25,86	0,704121608	13,64962695	28
3	0,15	25,86	0,661853267	10,46545448	43
3	0,15	25,86	0,604012378	7,785378093	73
3	0,15	25,86	0,517251045	6,025174234	106
3	0,15	25,86	0,461634806	4,621550027	136
3	0,15	25,86	0,401569268	3,766774255	167
3	0,15	25,86	0,352626977	3,045924464	197
3	0,15	25,86	0,325931183	2,512266457	227
3	0,15	25,86	0,281438191	2,198112018	257
1,6	0,15	40	1		0
1,6	0,15	40	0,509700707	50,0734897	17
1,6	0,15	40	0,353286208	19,40686678	38
1,6	0,15	40	0,232967364	11,38576258	62
1,6	0,15	40	0,112648519	6,588357166	91
1,6	0,15	40	0,091592721	2,891118578	121
1,6	0,15	40	0,067528952	2,170185018	153
1,6	0,15	40	0,052489096	1,502582636	184
3	0,15	40	1		0
3	0,15	40	0,643743612	51,77957209	11
3	0,15	40	0,483136224	25,05560355	30
3	0,15	40	0,348810045	16,45085921	48
3	0,15	40	0,19696306	10,27048876	80

Tabela III.1. Taxas de cristalização e razão de concentração em função do tempo  
(continuação)

pH	% SEM	T (°C)	(C1-Cs)/(C2-Cs)	$\frac{dC}{dt} \times 100$	t (min)
3	0,15	40	0,115199299	5,297113036	110
3	0,15	40	0,085997956	2,892721796	140
3	0,15	40	0,056796613	2,036620847	172
3	0,15	40	0,039275807	1,281333721	204
3	0,15	40	1		0
3	0,15	40	0,539856544	51,61836883	18
3	0,15	40	0,42076059	23,23237927	34
3	0,15	40	0,288131006	16,12471876	51
3	0,15	40	0,169035052	9,606395817	83
3	0,15	40	0,114900528	5,159719608	113
3	0,15	40	0,068886182	3,272370221	144
3	0,15	40	0,047232372	1,858527193	174
3	0,15	40	0,039112194	1,217645705	204
3	0,15	52,3	1		0
3	0,15	52,3	0,599115764	82,12017399	10
3	0,15	52,3	0,324223716	48,82852701	25
3	0,15	52,3	0,163870022	26,31156019	42
3	0,15	52,3	0,053149614	13,23938483	72
3	0,15	52,3	0,011152218	4,281726637	102
3	0,15	52,3	0,003516327	0,896510039	132

## APÊNDICE IV

## APÊNDICE IV

Este apêndice apresenta as concentrações de lactose em função do tempo e os diâmetros médios de cristais de lactose avaliados pela microscopia ótica.

Tabela IV.1. Taxas de crescimento do cristal em função do tempo

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (m/m)	TEMPO (min)	M <sub>C</sub> (kg)	L <sub>M</sub> (µm)
1	59	0	0	37
1	49	14	1,3293453	50,16684
1	46	25	1,63214062	59,86918
1	43	36	1,90306274	65,29398
1	42	46	1,98714202	67,88256
1	39,4	65	2,19276165	72,44598
1	37,2	92	2,35344921	76,44244
1	34,8	113	2,51637725	87,11927
1	33,8	135	2,58077731	100,3048
1	30,2	165	2,79733864	101,4564
1	29,6	187	2,83127889	101,8078
2	68,2	0	0	37
2	53,8	12	1,82808394	39,20255
2	50,2	28	2,11991662	42,30255
2	47,4	40	2,31928013	51,78809
2	44,8	55	2,48629351	52,65744
2	41,4	70	2,68233363	54,40958
2	39	85	2,80755733	59,09943
2	36,5	103	2,92793313	62,01679
2	34,8	126	3,00451577	63,7125
2	31,7	149	3,13435207	68,21487
2	29,8	195	3,20826127	83,74532
2	25,5	315	3,36160916	101,2085
3	55	0	0	37
3	45,2	19	1,30059721	38,123
3	43	35	1,53110048	39,356
3	41,2	55	1,70686456	44,068
3	39,4	70	1,87218722	47,685
3	38,2	85	1,97705207	54,904
3	36	100	2,15909091	69,646
3	35	130	2,23776224	74,633
3	32,2	175	2,4456959	81,718
3	30,8	205	2,5433526	86,372
3	29	251	2,66325224	92,25
4	60,5	0	0	37
4	49	10	1,49084427	40,03206
4	46,5	20	1,73013053	49,13292
4	43	43	2,02986806	55,42875
4	40	64	2,25895317	59,32772
4	37,5	84	2,43305785	60,34872
4	34	114	2,65464563	66,96273
4	31	148	2,82668583	68,27558
4	28,8	183	2,94363451	69,3961
4	26,5	233	3,05841345	74,87609
4	24,5	278	3,15253681	75,70541
5	62,4	0	0	37
5	49,5	17	1,63747144	44,327
5	48	32	1,77514793	51,204
5	47,2	47	1,84537685	62,589

Tabela IV.1. Taxas de crescimento do cristal em função do tempo  
(continuação)

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (m/m)	TEMPO (min)	M <sub>C</sub> (kg)	L <sub>M</sub> (μm)
5	46,5	63	1,90510424	70,176
5	43,7	98	2,12916154	74,589
5	43	127	2,18173639	81,356
5	41	170	2,32507605	83,636
5	39	215	2,45901639	84,078
5	37	260	2,58445258	88,956
5	36	295	2,64423077	95,438
6	60,5	0	0	37
6	50	10	1,38842975	45,281
6	46,5	23	1,73013053	52,638
6	42,5	43	2,06970895	62,074
6	41,5	76	2,1473476	71,471
6	42	128	2,10886292	72,441
6	39,5	173	2,29492521	83,146
6	38,2	203	2,38572842	83,636
6	37,5	233	2,43305785	85,952
7	59	0	0	37
7	47	22	1,53501759	43,671
7	46	36	1,63214062	46,264
7	44,6	55	1,76222236	46,741
7	43,2	88	1,88589162	51,327
7	41,5	118	2,02810372	58,879
7	40	155	2,14689266	62,082
7	38,8	185	2,23773125	65,425
7	37,5	215	2,33220339	68,686
7	36	245	2,43644068	70,127
7	33,8	300	2,58077731	76,146
8	59,5	0	0	37
8	47,5	16	1,53661465	42,446
8	46	28	1,68067227	48,105
8	44	58	1,8607443	52,231
8	42,5	88	1,98757764	59,381
8	40,8	119	2,12355212	62,596
8	40	153	2,18487395	64,513
9	38,9	183	2,26656948	65,164
9	37,5	213	2,36638655	66,886
9	36	245	2,46848739	66,894
9	34,5	275	2,56591186	67,229
9	60	0	0	37
9	45,5	12	1,77370031	43,16338
9	40,1	30	2,21480245	51,82407
10	35,4	52	2,53869969	59,7795
10	32,5	74	2,71604938	63,07615
10	31,3	94	2,7850558	65,33941
10	32	116	2,74509804	68,63931
10	62	0	0	37
10	46,9	11	1,83463945	44,39935
10	40,5	26	2,33125508	53,40377
10	34,8	42	2,69147041	53,97203
10	32,8	66	2,80337942	58,67702
11	31,6	82	2,86738351	62,09007

Tabela IV.1. Taxas de crescimento do cristal em função do tempo (continuação)				
TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (m/m)	TEMPO (min)	M <sub>C</sub> (kg)	L <sub>M</sub> (μm)
11	31,2	100	2,88822206	65,89684
11	61,3	0	0	37
11	48,3	9	1,64078745	41,7369
11	44,9	24	1,94219023	48,86057
11	39,2	44	2,37185541	56,05008
11	34,7	65	2,65807954	56,3325
11	31	87	2,86545145	58,25242
11	30	111	2,91773479	59,38838
11	27	144	3,0659903	62,83372
11	26,2	171	3,10348944	65,75099
12	59	0	0	37
12	46	9	1,63214062	41,75907
12	43,6	26	1,85118404	48,76174
12	40,7	48	2,09220568	58,14549
12	36,4	81	2,40912483	58,57507
12	33	111	2,63091323	62,1154
12	31	141	2,75116679	62,63023
12	28	177	2,91902072	66,71936
12	26,5	215	2,99780929	68,95597
12	25,2	245	3,06353666	70,42974
12	24	276	3,12221231	74,43987
13	64,8	0	0	37
13	54	12	1,44927536	44,44282
13	51,5	28	1,69275805	49,26286
13	49,6	43	1,86165001	53,09165
13	47	73	2,07314232	55,44513
13	43,1	106	2,3541409	59,4945
13	40,6	136	2,51486054	65,46135
13	37,9	167	2,6739031	65,51356
14	35,7	197	2,79361788	67,39042
14	34,5	227	2,85552728	72,2962
14	32,5	257	2,95381802	83,25689
14	59	0	0	37
14	42,7	17	1,92859467	42,66498
14	37,5	38	2,33220339	48,7298
14	33,5	62	2,59971964	52,90369
14	29,5	91	2,83687943	59,84135
14	28,8	121	2,87564273	60,95723
15	28	153	2,91902072	63,11893
15	27,5	184	2,94564582	64,66166
15	60	0	0	37
15	47,8	11	1,55810983	44,59604
15	42,3	30	2,04506066	48,22479
15	37,7	48	2,38630284	48,45486
15	32,5	80	2,71604938	52,17266
15	29,7	110	2,87339972	59,63582
15	28,7	140	2,92660122	60,18627
15	27,7	172	2,97833103	60,33932
15	27,1	204	3,0086877	69,05528
16	62,7	0	0	37
16	45,7	18	1,99729191	41,73837

Tabela IV.1. Taxas de crescimento do cristal em função do tempo  
(continuação)

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (m/m)	TEMPO (min)	M <sub>C</sub> (kg)	L <sub>M</sub> (μm)
16	41,3	34	2,32577727	47,81819
16	36,4	51	2,63809896	52,32611
16	32	83	2,88019514	55,76908
16	30	113	2,98017772	57,97884
16	28,3	144	3,06077734	58,78301
16	27,5	174	3,09739867	62,6315
16	27,2	204	3,11092416	63,86242
17	59,5	0	0	37
17	49	10	1,38408304	44,73614
17	41,8	25	2,04452915	51,97887
17	37,6	42	2,3594053	59,01844
17	34,7	72	2,55318054	65,09366
17	33,6	102	2,62225372	68,74378
17	33,4	132	2,63456734	73,25689

## **APÊNDICE V**

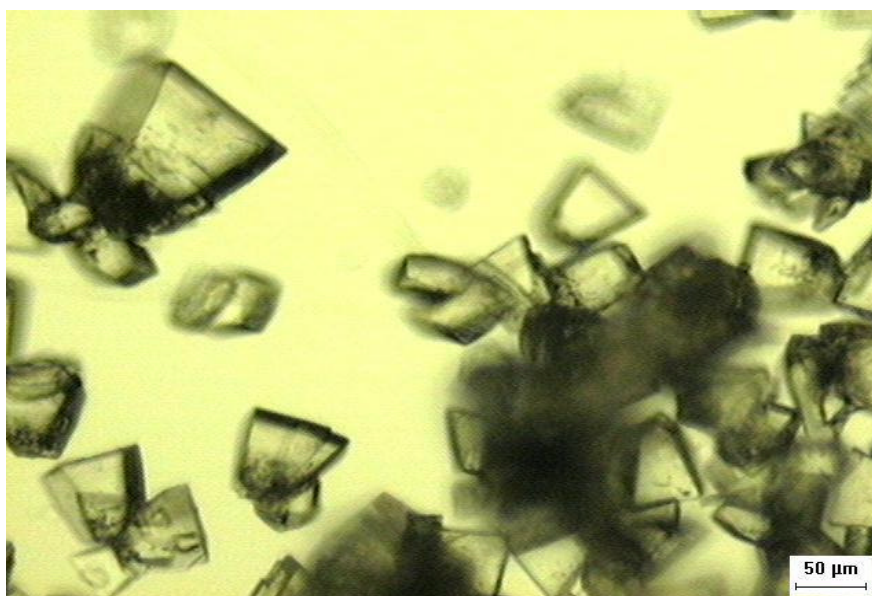
## APÊNDICE V

### Determinação dos fatores de forma do cristal de $\alpha$ -lactose

A determinação do fator de forma volumétrico ( $\alpha$ ) e do fator de forma superficial ( $\beta$ ) dos cristais de lactose, expressos pelas equações (2.8) e (2.9), foi efetuada a partir da quantificação de várias dimensões de dez cristais cujas fotos foram capturadas utilizando um microscópio ótico (Olympus, DXC-107A, Alemanha) acoplado a um sistema de análise de imagens Image-Pro-Plus (Media, Cybernetics). Estes cristais foram obtidos a partir de uma solução saturada de lactose a 90 °C (60% m/m), não contendo sementes, a qual foi submetida ao resfriamento natural até alcançar 30 °C, no interior de um cristalizador de laboratório com capacidade de 600 mL de solução.

A quantificação das dimensões lineares dos cristais foram efetuadas utilizando o software Imagen Pro-plus incluído no microscópio. Estes valores foram relacionados àquele da dimensão linear de referência (maior dimensão, de valor genérico  $L_m$ ) através das aproximações a frações simples.

A figura V.1 mostra uma fotografia de cristais de lactose capturados mediante o microscópio ótico. A tabela V.1 apresenta as medidas obtidas para dez cristais da lactose pelo procedimento descrito.



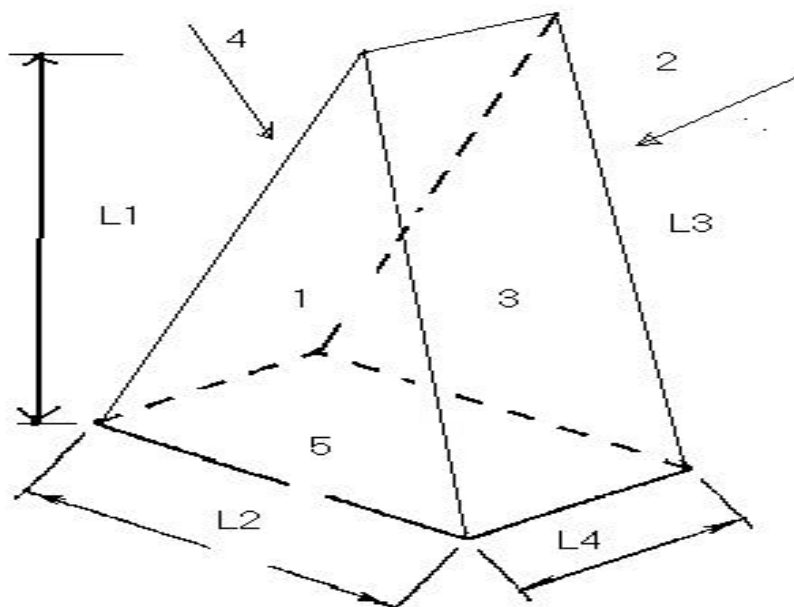
**Figura V.1.** Microfotografia em três dimensões para determinação dos fatores de forma  $\alpha$  e  $\beta$  obtidas por microscopia ótica.

**Tabela V.1.** Medidas das dimensões de dez cristais de  $\alpha$ -lactose

CRISTAL	L1	L2	L3	L4	L2/L1	L4/L1	L3/L1
1	78,8348	58,3148	81,1030	26,7595	0,7397	0,3394	1,0288
2	151,2285	98,7912	163,8027	42,96982	0,6533	0,2841	1,0831
3	67,6115	47,7482	71,4790	18,498	0,7062	0,2736	1,0572
4	102,5108	72,3102	111,3576	31,93431	0,7054	0,3115	1,0863
5	76,35109	57,9345	80,7760	18,60163	0,7588	0,2436	1,058
6	161,0471	99,9808	166,9068	43,51439	0,6208	0,2702	1,0364
7	104,2817	73,9530	108,5152	32,95635	0,7092	0,316	1,0406
8	56,1911	42,0347	60,1604	18,23635	0,7481	0,3245	1,0706
9	105,9549	87,6889	114,8160	38,34825	0,8276	0,3619	1,0836
10	70,4588	54,3742	82,5379	14,57458	0,7717	0,2069	1,1714
					0,7241	0,2932	1,0716

### V.1. Cálculo dos fatores de forma superficial e volumétrico

Para maior facilidade nos cálculos dos fatores de forma superficial e volumétrico, a geometria dos cristais de lactose mostrados na figura V.1, foi aproximada para a forma apresentada na figura V.2. Os valores médios das dimensões referenciadas ao maior comprimento L1, são apresentados na tabela V.1.



**Figura V.2.** Forma simplificada do cristal de  $\alpha$ -lactose assumida como modelo.

A área superficial do cristal foi calculada através do somatório das contribuições relativas às cinco faces em questão. A tabela V.2 mostra os valores de área superficial para todas as faces do cristal, expressa em função do valor genérico da dimensão linear de referência L1. A partir desta informação foi determinado o fator de forma superficial  $\alpha$  mediante a equação V.1.

$$a_s = \left[ \frac{L1 * L2}{2} \right] * 2 + \left[ \frac{L3 * L4}{2} \right] * 2 + L2 * L4 \quad (V.1)$$

**Tabela V.2.** Área superficial das faces do cristal apresentado na figura V.2

FACE	GEOMETRIA	ÁREA SUPERFICIAL
1	triângulo	$0,36205*(L1)^2$
2	triângulo	$0,36205*(L1)^2$
3	retângulo	$0,31419*(L1)^2$
4	retângulo	$0,31419*(L1)^2$
5	retângulo	$0,21231*(L1)^2$

Desta forma obteve-se a partir do somatório das áreas das cinco faces, após a simplificação, a área superficial total da partícula:

$$a_s = \beta*(L1)^2 = 1,5648*(L1)^2 \quad (V.2)$$

Assim obteve-se o fator de forma  $\beta=1,5648$ .

O volume da partícula representada na figura V.2 foi calculado como o produto da área do triângulo pela espessura. Desta forma foi obtido para o volume total do cristal  $V_C$ :

$$V_C = \left( \frac{L1 * L2}{2} \right) * L4 = \alpha*(L1)^2 = 0,1062*(L1)^2 \quad (V.3)$$

Portanto, o fator de forma volumétrico, conforme definido pela equação 2.7,  $L_C=L1$ , é tal que :  $\alpha =0,1062$

HODGES et al. (1993) determinaram valores para os fatores de forma superficial  $\alpha=0,2667$  e volumétrico  $\beta=2,821$  para a  $\alpha$ -lactose, considerando como dimensão linear de referência a largura do cristal (ou seja, a segunda dimensão linear da partícula).

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos experimentalmente com os dados publicados por HODGES, et al 1993, as equações V.2 e V.3 foram transformados mediante as relações calculadas entre o comprimento (L1) e largura dos cristais de lactose (L2), apresentados na tabela V.1.

$$a_s = \beta^1*(L2)^2 = 2,9844*(L2)^2 ; \quad \beta^1=2,9844 \quad (V.4)$$

$$V_C = \alpha^1(L2)^3 = 0,2845*(L2)^3 ; \quad \alpha^1 = 0,2845 \quad (V.5)$$

Os resultados indicam a concordância entre os valores avaliados experimentalmente e os apresentados por HODGES et al, (1993), o qual utilizou um modelo piramidal para a geometria dos cristais.

Finalmente deve-se dizer que o formato dos cristais de  $\alpha$ -lactose obtidos da operação no cristalizador de batelada é muito semelhante ao formato do cristal apresentado na figura V.2.

## **APENDICE VI**

Tabela VI.1 . Solubilidade da sacarose segundo Bubnik et al. (1995),  
Apud Moreira (2003).

Temperatura (°C)	Concentração de Saturação	
	C*(g/g de água)	C*(g/100g de solução)
-10	1,7578	63,74
-5	1,7837	64,08
0	1,8127	64,45
5	1,8489	64,9
10	1,8926	65,43
15	1,9443	66,04
20	2,0047	66,72
25	2,0741	67,47
30	2,1535	68,29
35	2,2435	69,17
40	2,345	70,10
45	2,4589	71,09
50	2,5863	72,12
55	2,7282	73,18
60	2,8857	74,26
65	3,0598	75,37
70	3,2515	76,48
75	3,4616	77,59
80	3,6901	78,68
85	3,9368	79,74
90	4,2003	80,77
95	4,4775	81,74
100	4,7637	82,65
105	5,218	83,9
110	5,618	84,9
115	6,09	85,9
120	6,653	86,9
125	7,36	88
130	8,181	89,1
135	9,25	90,2
140	10,645	91,4
145	12,541	92,6

Fonte : Bubnik et al., 1995

Os dados da Tabela VI.1 foram graficados em função da temperatura e são apresentados na Figura VI.1. A Figura VI.2 apresenta curvas de concentração de sacarose em soluções de diversos graus de supersaturação.

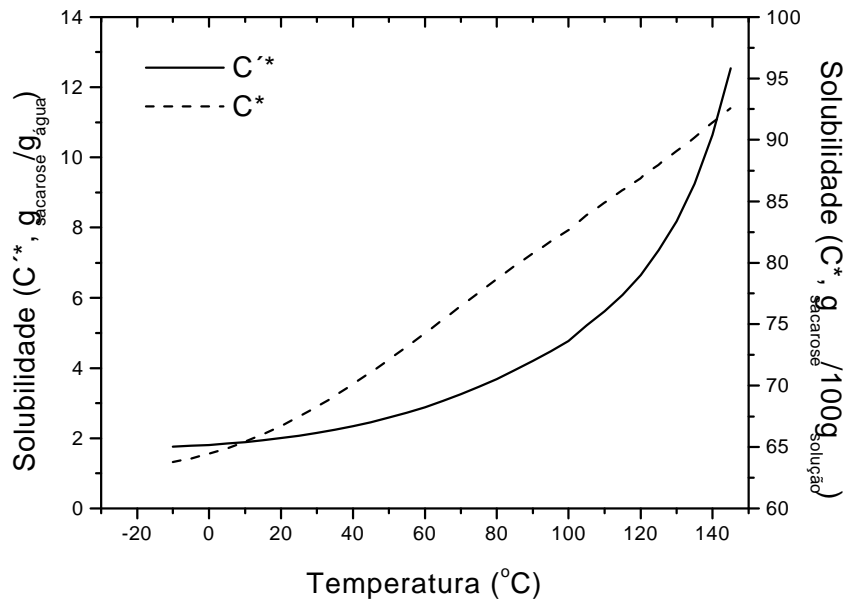


Figura VI.1 - Solubilidade da sacarose em água.  
 Fonte : Elaborada a partir dos dados da Tabela 2.4

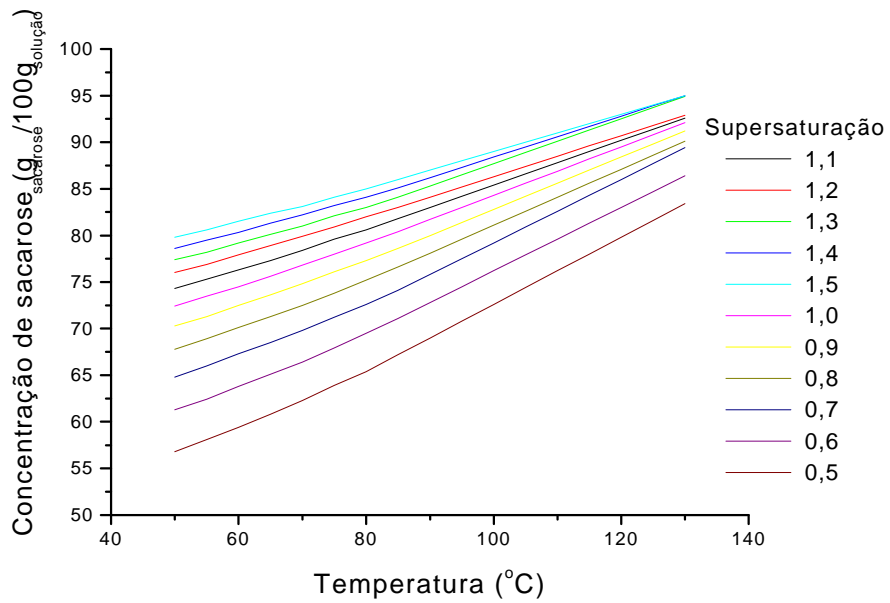


Figura VI.2 – Concentração de sacarose em soluções de diversos graus de supersaturação.  
 Fonte : Bubnik et al., 1995