



Universidade Norte do Paraná

CENTRO DE PESQUISA EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO LEITE

ANSELMO JOSÉ KLAECHIM GUIMARÃES

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA LACTOSE DO SORO DE
LEITE EM CRISTALIZADOR DE BANCADA

Londrina
2013

ANSELMO JOSÉ KLAECHIM GUIMARÃES

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA LACTOSE DO SORO DE LEITE
EM CRISTALIZADOR DE BANCADA**

Dissertação apresentada à Universidade Norte do Paraná
- UNOPAR, como requisito para a obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia do Leite.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Christiane Maciel Vasconcellos
Barros De Rensis

Londrina
2013

ANSELMO JOSÉ KLAECHIM GUIMARÃES

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA LACTOSE DO SORO DE LEITE
EM CRISTALIZADOR DE BANCADA**

Prof^a. Dr^a Christiane Maciel Vasconcellos Barros De Rensis
Universidade Norte do Paraná - Orientadora

Prof. Dr. Bruno Garcia Botaro
Universidade Norte do Paraná - Membro

Prof^a. Dr^a. Larissa Canhadas Bertan
Universidade Federal da Fronteira do Sul - Membro

Londrina
2013

AGRADECIMENTOS

À minha amada esposa que em todos os momentos esteve ao meu lado me apoiando.

Ao meu pai por ter me dado a oportunidade de estudar.

À minha querida mãe a qual sempre foi um pilar em nossa família.

GUIMARÃES, Anselmo José Klaechim. **Estudo da cristalização da lactose do soro de leite em cristalizador de bancada**. 2013. 31f. Trabalho de Conclusão do Mestrado em Ciência e Tecnologia de Leite e Derivados – Universidade Norte do Paraná, Londrina, 2013.

RESUMO

As indústrias de laticínios sempre enfrentaram sérios problemas com a destinação do soro de leite provenientes das produções de queijos. O soro possui alta demanda biológica de oxigênio, o que torna seu tratamento oneroso. Dentre as várias formas de aproveitamento do soro de leite utilizado pela indústria encontra-se a produção do soro em pó. No entanto, o soro de leite submetido à secagem sem estar previamente cristalizado ocasiona a formação de um pó fino, higroscópico e com alta capacidade de aderência nas paredes da torre de secagem. O objetivo do presente trabalho foi de avaliar a cristalização da lactose do soro de leite concentrado, estabelecendo parâmetros do processo que propicie a maior porcentagem de cristalização desse açúcar. O trabalho foi conduzido em duas etapas. A primeira etapa foi realizada em cristalizadores de bancada, utilizando-se soro de leite desnatado parcialmente desmineralizado com concentração de sólidos solúveis (°Brix) de 51 e 57 respectivamente, tempo de cristalização de 510 minutos e temperatura de 25 °C para ambos os tratamentos. Na segunda etapa foram utilizadas as mesmas condições da primeira etapa, porém em cada um dos experimentos foi realizada uma semeadura com 0,1% de soro de leite em pó. Nas duas etapas, foi determinado o teor de sólidos solúveis em 30, 90, 150, 210 até totalizar 510 minutos, e o percentual de cristalização da lactose das soluções de soro concentrado. As análises de teor de sólidos totais, lipídios, lactose e resíduo mineral fixo do soro em pó foram realizadas em triplicata. O delineamento experimental utilizado foi do tipo casualizado em blocos, sendo o fator estudado a concentração de sólidos solúveis (°Brix) do soro antes da cristalização. Para a avaliação da porcentagem de cristalização foi utilizado um delineamento do tipo *split-plot*. A porcentagem de cristalização da lactose nas amostras com conteúdo de sólidos solúveis 57°Brix e utilização do processo de nucleação foi superior a 70% em um período de tempo de 150 minutos, por sua vez as amostras com conteúdo de sólidos 51°Brix somente alcançaram percentual de cristalização de 70% ao final de 510 minutos.

Palavras chave: Cristalização da Lactose. Nucleação. Laticínio.

GUIMARÃES, Anselmo José Klæchim. **Study of crystallization of lactose whey in bench crystalizer**. 2013. 31f. Trabalho de Conclusão do Mestrado em Ciência e Tecnologia de Leite e Derivados – Universidade Norte do Paraná, Londrina, 2013.

ABSTRACT

Dairy industry has always faced problems with cheese whey production wastes. Due to the high biological oxygen demand, its waste treatment is expensive. Alternatively, whey powder production, has become a high effective option for its usage. However, drying of the raw whey, without previous crystallization causes the fine, highly hygroscopic powder to adhere to the spray drying tower inner walls. The objective of this study was to evaluate the lactose crystallization formed from whey concentrate in order to determine the process parameters in which lactose crystallization most effectively occurs. The study was conducted in two stages. For this aim, two skimmed, partially demineralized cheese whey, 51 and 57°Brix, respectively, were used. Both were submitted to crystallization in bench crystallizers for 510 minutes at 25°C and lactose crystallization was evaluated. Then, the 51 and 57°Brix whey were added with 0.1% whey powder each and soluble solids were determined at $T_1=30$, $T_2=90$, $T_3=150$, $T_4=210$ and $T_5=510$ minutes, as well as lactose crystallization levels. Physico-chemical analysis, total solids, fat, lactose and whey powder fixed mineral were. Blocks were randomized and the soluble solids (°Brix) in whey prior to crystallization was the studied factor. A split-plot model was used to assess crystallization. Percentage of lactose crystallization of lactose from the 57°Brix whey powder samples with 0.1% whey added was 70% higher at $T_3=150$. However, 70% lactose crystallization from the 51°Brix whey was only reached at $T_5=510$.

Keywords: Crystallization of Lactose. Nucleation. Dairy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Isômeros de Lactose	15
Figura 2 – Primeira e segunda etapa do trabalho.....	20
Figura 3 – Porcentagem de cristalização em soro com 51 e 57 de Brix sem nucleação	22
Figura 4 – Porcentagem de cristalização em soro com 51 e 57 Brix com nucleação.....	24
Figura 5 – Comparação dos experimentos das duas fases do trabalho por 510 minutos	26
Figura 6 – Capacidade em kg de cristalização de soro em diferentes períodos de tempo de cristalização	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição centesimal média para leite, queijo semiduro e soro de leite	11
Tabela 2 – Principais queijos fabricados no Brasil.....	12
Tabela 3 – Composição média do soro de leite em pó.....	12
Tabela 4 – Solubilidade da Lactose em diferentes temperaturas.....	16
Tabela 5 – Caracterização do soro de leite parcialmente desmineralizado	19
Tabela 6 – Resultado da avaliação estatística da porcentagem de soro cristalizada durante o período de cristalização	22
Tabela 7 – Resultado da avaliação estatística da porcentagem de soro cristalizada durante o período de cristalização	24

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	10
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	11
3.1 SORO DE LEITE	11
3.2 SORO DE LEITE EM PÓ	12
3.2.1 PROCESSAMENTO DO SORO DE LEITE EM PÓ.....	13
3.3 LACTOSE	14
3.3.1 SOLUBILIDADE DA LACTOSE	15
3.4 CRISTALIZAÇÃO	16
4 MATERIAL E METÓDOS	18
4.1 PRIMEIRA ETAPA	19
4.2 SEGUNDA ETAPA	19
4.3 CÁLCULO DE ESTIMATIVA DE AUMENTO DA CAPACIDADE PRODUTIVA DE PROCESSAMENTO DE SORO DE LETE EM PÓ	20
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 RESULTADOS PRIMEIRA FASE	22
5.2 RESULTADOS SEGUNDAFASE	23
5.3 RESULTADOS AUMENTO DA CAPACIDADE PRODUTIVA	26
6. CONCLUSÃO	28
7 REFERÊNCIAS	29

1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a indústria Láctea brasileira vem passando por grande desenvolvimento em todos os segmentos. Em 2011, a produção total de queijos foi de 905.938 mil toneladas (ABIQ, 2011).

O soro de leite é um subproduto gerado da fabricação de queijos, por meio da coagulação da caseína, por ação enzimática ou adição de ácidos. O elevado conteúdo de aminoácidos essenciais faz do soro de leite um produto altamente nutritivo (WIT, 1998; NEVES, 2001).

O aumento progressivo da produção de queijos nos últimos anos acarretou no aumento do volume de soro gerado pelas indústrias, aliado as regulamentações ambientais que proíbem o descarte devido sua elevada demanda biológica de oxigênio, vem levando as indústrias a analisarem opções de aproveitamento deste subproduto (TIBA, 1984).

Dentre as diversas formas de aproveitamento de soro pela indústria, encontra-se a produção do soro de leite em pó. Entende-se por soro em pó o produto obtido pela desidratação do soro doce ou ácido, mediante processos tecnologicamente adequados, encontrando-se apto para a alimentação humana (CODEX ALIMENTARIUS, 2005).

O mercado brasileiro de soro de leite em pó é considerado essencialmente doméstico com pouca representatividade no mercado internacional. Em 2008, o saldo da balança comercial brasileira foi negativo em US\$ 50 milhões (LEITE et al., 2008) sendo assim, os volumes de soro de leite em pó importado pelo Brasil no ano de 2011 foram de 25.017 mil toneladas contra 2.572 mil toneladas exportadas, o que reforça o perfil importador do Brasil em relação a este produto (MILKPONT, 2011).

Segundo Masters (2002), o soro de leite sem ter sofrido a previa cristalização, quando submetido ao processo de secagem origina um soro em pó altamente higroscópico, devido à presença de lactose no estado amorfo.

2 – OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

- O objetivo desse trabalho foi estabelecer parâmetros do processo de cristalização que propicie a maior porcentagem de cristalização da lactose no soro de leite.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Determinar o cálculo para estimativa de aumento da capacidade produtiva de cristalização de soro da cooperativa onde o trabalho foi desenvolvido.

3 – REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 SORO DE LEITE

O soro de leite, também conhecido como soro de queijo ou lacto-soro, é o subproduto da indústria de laticínios. Representa a porção aquosa do leite a qual se separa do coágulo durante o processo de fabricação do queijo ou produção de caseína (HUFFMAN, 1996). O soro de leite é formado basicamente por β -lactoglobulina, α -lactoalbumina, soro albumina, lactoferrina, imunoglobulinas, lactoperoxidase, glicomacropéptídeos, lactose e minerais (FARREL et al., 2004).

A Tabela 1 apresenta a composição centesimal média para leite, queijo semiduro e soro de leite.

Tabela 1 – Composição centesimal média para leite, queijo semiduro e soro de leite.

Componente	Leite	Queijo	Soro
Lactose (%m/m)	4,7	0,2	4,5
Gordura (%m/m)	3,4	3,1	0,3
Proteína (%m/m)	3,1	2,3	0,8
Minerais (%m/m)	0,9	0,5	0,4
Sólidos totais	12,1	6,1	6,0

Fonte: Adaptado de Vilela (2009).

O soro de leite possui alto valor nutricional, devido ao elevado conteúdo de aminoácidos essenciais. Os aminoácidos presentes nas proteínas do soro contêm doses superiores às recomendadas a crianças de dois a cinco anos (WIT, 1998; NEVES, 2001).

Segundo Giraldo-Zuniga (2002), o crescente aumento na produção de queijos nos últimos anos (Tabela 2), acarretou no aumento do soro descartado em rios e lagos. O soro é um poluente em potencial, pois apresenta elevada demanda biológica de oxigênio, tornando seu tratamento oneroso.

Tabela 2 – Principais queijos fabricados no Brasil

Queijo – Tipo	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Mussarela	137.800	144.690	159.000	170.000	180.200	190.000	201.400	225.600	243.650
Prato	97.600	102.480	113.000	120.000	126.000	133.00	141.000	152.300	161.450
Requeijão culinário	86.400	90.720	100.000	107.000	113.420	125.000	134.000	145.00	162.500
Sub Total	321.800	337.00	372.000	397.000	419.620	448.000	476.000	522.900	567.600

Fonte: Adaptado de ABIQ (2013).

3.2 Soro de leite em pó

O soro de leite em pó pode ser definido como produto obtido pela desidratação mediante a aplicação de tecnologias adequadas apto para o consumo humano (CODEX ALIMENTARIUS, 2005) e apresenta uma composição média que é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição média do soro de leite em pó

Características físico químicas ou constituintes	Concentração
Sedimentos	Máximo 299mg L ⁻¹
pH (após dissolução)	Mínimo 6,3
Acidez titulável (após diluição)	Máximo 0,12%
Ácido láctico	Máximo 200 mg L ⁻¹
Gordura	Máximo 0,05%
Lactose	70 – 74%
Proteínas	Mínimo 12%
Cálcio	Máximo 300 mg L ⁻¹
Magnésio	Máximo 100 mg L ⁻¹
Cloro	Máximo 1200 mg L ⁻¹
Gases incondensáveis	Máximo 0,02%

Fonte: Westergaard, 2001.

3.2.1 Processamento do soro de leite em pó

O processo de obtenção do soro de leite em pó baseia-se no pré-tratamento térmico do leite, seguido de um processo de concentração a vácuo até um teor médio de sólidos de 52 a 60%, e de uma etapa de cristalização para posterior secagem em *spray dryer*. Pode ocorrer uma etapa inicial de concentração do soro por meio de membranas com o objetivo de se obter um teor de sólidos maior, bem como, se necessário, à redução do teor de minerais. O processo de concentração a vácuo envolve a retirada de água por meio do fornecimento de energia em baixas temperaturas sob pressão inferior à pressão atmosférica (SCHUK et. al., 2008).

Segundo Walstra et al. (2006), o processo de concentração ocasiona alterações significativas na estrutura do soro de leite que, dentre as principais, podem ser citadas:

- Redução da atividade de água;
- Aumento da higroscopicidade;
- Alterações na conformação das proteínas;
- Modificação do equilíbrio salino;
- Aumento da viscosidade;
- Favorecimento da saturação da solução.

O método de secagem por atomização tem sido utilizado há muito tempo pelos laticínios como método de conservação no processamento de leite e soro de leite em pó (WALSTRA et al., 2006). Os principais tipos de equipamentos de secagem utilizados por laticínios são: secadores de um, dois ou três estágios, que proporcionam a produção de produtos com diferentes níveis de aglomeração e solubilidade (TAMIME, 2009).

Segundo Písecky (1997), a secagem em *spray dryer* de soro cristalizado em estágio único deve ocorrer por meio de soro concentrado entre 48 a 55 %m/m, utilizando-se parâmetros de temperatura de entrada entre 180°C e 200°C e temperatura de saída da câmara de 92°C.

O processo de secagem de lácteos ocasiona a formação de lactose cristalina altamente higroscópica, por absorver água do ar ambiente (HYND, 1980). A cristalização da lactose, antes da secagem, proporciona a obtenção de um soro de leite em pó não higroscópico, pelo fato de minimizar a possibilidade da transferência da lactose amorfa para o estado cristalino durante a secagem e estocagem, (FOX e

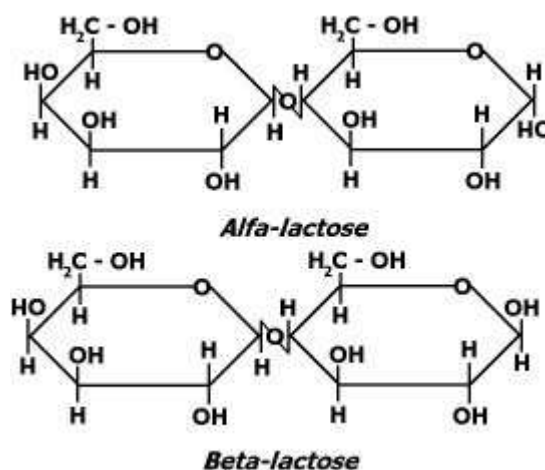
MCSWEENEY,1998).

3.3 LACTOSE

A lactose é o principal carboidrato do leite e principal constituinte sólido do soro. Sua concentração varia de acordo com a espécie e estágio de lactação do bovino, sendo que no leite dessa espécie a concentração de lactose está entre 45 g/L a 50 g/L (WALSTRA; JENNESS, 1984).

A lactose é formada por D-glicose e D-galactose, em que um grupo aldeído da galactose encontra-se unido ao grupo C-4 da glicose (WALSTRA et al., 2001). A lactose pode ser encontrada presente em produtos lácteos sob as seguintes formas: α -hidratada e β -anidra ambas cristalinas, ou como uma mistura amorfa de alfa e beta-lactose (HOLSINGER, 1997). As formas estruturais alfa e beta possuem átomos de carbono assimétricos opticamente ativos (Figura 1), que desviam o plano da luz polarizada, o que faz que a forma alfa seja convertida na forma beta, quando se encontram em uma solução a 20°C. As formas alfa e beta possuem características de solubilidade diferentes, de tal forma que o fenômeno de mutarrotação torna-se muito importante para o estudo da cristalização (HOLSINGER,1997, FOX; McSWEENEY,1998).

Figura 1 – Isômeros de Lactose



3.3.1 Solubilidade da Lactose

Uma dada quantidade de solvente permite a solubilização de uma quantidade máxima de soluto a uma dada temperatura, recebe o nome de solução saturada. Esta quantidade de soluto na solução é denominada de solubilidade (NÝVLT et al., 1985; DERENSO, 2003).

A solubilidade média da lactose a 20°C é de 20 g/100 g de água, enquanto que a glicose apresenta solubilidade 107 g /100 g e da galactose é de 50 g /100 g água (Tabela 4). A solubilidade da α lactose é mais afetada pela temperatura quando comparada com β -lactose. Uma solução com uma concentração de 50 % de lactose a uma temperatura de 60 °C possui uma composição aproximada de 30 g de β - lactose e 20 g de α -lactose, quando a temperatura desta mesma solução é reduzida para 15°C a composição é alterada para 7g de α -lactose e 18,2 g de β - lactose (FOX; McSWEENY,1998).

Tabela 4 – Solubilidade da Lactose em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Solubilidade	Solubilidade	Solubilidade
	(g/100g água)	(g/100g água)	(g/100g água)
	α inicial	β inicial	$\alpha\beta$ final
0	5,0	45,1	11,9
15	7,1	-	16,9
25	8,6	-	21,6
39	12,6	-	31,5
50	17,4	-	43,7
90	60,0	-	143,9
100	-	94,7	157,6

Fonte: Holsinger (1997)

Segundo Walstra *et. al.* (2001), se β -lactose adicionada à água, o processo de solubilização é rápido no início, se tornando lento com o decorrer do tempo. Como consequência do processo de mutarrotação, ocorre a formação de mais α -lactose do que se pode dissolver, ocasionando a cristalização. Nestas condições, a solubilidade é dependente em parte do equilíbrio de mutarrotação, da velocidade de dissolução e da velocidade da mutarrotação. Quando a concentração de lactose em solução é 2,1 vezes o valor de saturação, ocorre rapidamente a cristalização espontânea, por decorrência de uma nucleação primária homogênea. Quando a concentração é 1,6 vezes menor, normalmente é necessário o emprego da adição de sementes de cristais com o objetivo

de induzir a cristalização.

3.4 CRISTALIZAÇÃO

O processo de cristalização consiste na formação de partículas sólidas de um soluto em uma solução homogênea. A cristalização é uma operação importante levando em consideração a variedade de produtos comercializados na forma cristalina: lactose, ácido cítrico, sacarose, dentre outras (FINZER; MARTINS, 2011).

A ocorrência da cristalização da lactose está associada ao estado de supersaturação da solução, compreendendo duas etapas: nucleação e crescimento simultâneos dos cristais, formando pequenos agregados. O fenômeno de cristalização não ocorre de uma única vez, sendo diretamente afetado pela temperatura, uma vez que a solubilidade da lactose diminui com a temperatura (FOX; McSWEENEY, 1998).

Para a ocorrência do fenômeno de cristalização, é imprescindível que a solução se encontre supersaturada, sendo esta condição a força motriz inicial necessária para iniciação do fenômeno, obtida pela diminuição do volume do solvente da solução ou adição de soluto ao meio. A nucleação pode ocorrer de forma ocasional, como resultado da associação de moléculas de soluto em razão do movimento caótico da solução. A nucleação é essencial para a formação dos cristais, o núcleo deve conter um arranjo estável e uniforme para gerar um cristal com forma regular. Por fim ocorre o crescimento dos cristais relacionado com duas etapas, a etapa difusional em que o soluto migra da solução para a interface de uma camada de adsorção, e a etapa seguinte em que as moléculas se acoplam ao retículo cristalino, em uma reação de primeira ordem, (MOYERS; ROSSEAU, 1987).

A nucleação primária é caracterizada pela ocorrência em condições de ausência de cristais pré-existentes. Se a solução é absolutamente pura, a nucleação é homogênea, porém na presença de substâncias sólidas estranhas ao meio, a nucleação ocorre de forma heterogênea. Se a nucleação ocorre em uma suspensão cristalina, como é comum em equipamentos de cristalização, ela recebe o nome de nucleação secundária (Nývlt et al., 2001).

Segundo Keller e Chemminian (2007), para a produção de soro em pó não higroscópico deve-se realizar a cristalização da lactose, produzindo pequenos cristais pelo mecanismo da nucleação espontânea no evaporador ou *finisher*, acompanhado do resfriamento em *flash vacuum cooler* e nos cristalizadores.

A cristalização do soro concentrado pode ocorrer mediante a adição de núcleos de cristalização, através da sementeira com soro em pó, ou lactose microcristalina em condições de temperatura e agitação controlada (KNIPSCHILDT; ANDERSEN, 1994). A taxa de crescimento dos cristais de lactose aumenta de acordo com o aumento do grau de supersaturação, gerado pelo aumento no teor de sólidos do soro ou leite. A viscosidade excessiva da solução pode diminuir a velocidade de crescimento dos cristais devido à diminuição da mobilidade dos cristais (THURLBY, 1976),

O soro de leite sem ter sofrido a previa cristalização, quando submetido ao processo de secagem origina um soro em pó altamente higroscópico, devido à presença de lactose no estado amorfo, ocasionando aderência às paredes do secador e consequente empedramento do produto final, gerando prejuízos para a indústria (MASTERS, 2002).

4 – MATERIAL E METÓDOS

Para a realização do trabalho foram utilizados à estrutura fabril e o laboratório de controle de qualidade da Confepar Agro-Industrial Cooperativa Central, situada no município de Londrina estado do Paraná.

O desenvolvimento do estudo do fenômeno de cristalização do soro de leite concentrado foi conduzido em duas etapas, em cristalizadores de bancada.

Para a condução dos experimentos foi utilizada como matéria-prima, soro de leite parcialmente desmineralizado desnatado, concentrado, com teor de sólidos de 18%. A escolha do tipo de soro esteve relacionada com a disponibilidade do produto para a realização dos experimentos.

As amostras foram concentradas em um evaporador a vácuo de três efeitos marca APV. Foram utilizados dois parâmetros de concentração 51 e 57% de sólidos solúveis (°Brix). O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi determinado em refratômetro digital marca Atago, nos tempos de cristalização de 30, 90, 150 até totalizar 510 minutos.

A caracterização do soro de leite em pó desnatado parcialmente desmineralizado foi realizado por meio das análises de sólidos totais (IDF 2004), lactose, lipídios e resíduo mineral fixo de acordo com Brasil (2006).

A composição físico-química do soro de leite em pó parcialmente desmineralizado desnatado utilizado no desenvolvimento do trabalho é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização do soro de leite parcialmente desmineralizado

Constituintes	%
Sólidos Totais	98,02
Lactose	73,00
Lipídios	1,0
Resíduo mineral fixo	5,45

4.1 PRIMEIRA ETAPA

Para a cristalização, as amostras de soro concentrado em evaporador a vácuo, foram resfriadas em banho de gelo até uma temperatura de 25°C. Em seguida, transferida para um béquer e que foi colocado em um banho-maria marca ITR com agitação e temperatura ajustada para 25°C. Ao béquer, foi acoplado um cristalizador adaptado, constituído de agitador marca Quimis com agitação mecânica de 180 rotações por minutos (Figura 2).

As respostas foram obtidas em percentual de cristalização da lactose por meio da equação 1 (WETERGAARD, 2001).

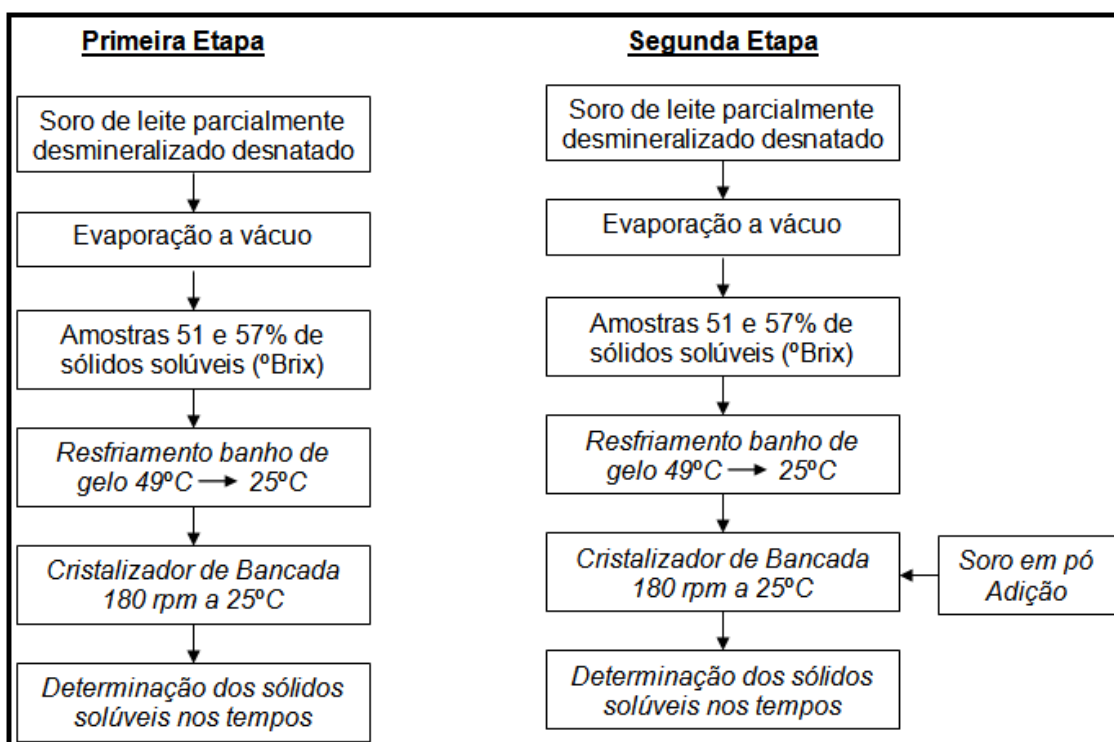
$$\% \text{ de cristalização} = \frac{(B1-B2) \times 9500 \times 100}{L \times ST \times (95-B2)} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo: B1 = °Brix inicial (tempo zero); B2 = °Brix final (após cristalização); L = % de lactose no Extrato Seco Total; ST = % de Extrato Seco Total.

4.2 SEGUNDA ETAPA

Foi repetido o mesmo esquema utilizado na primeira etapa, bem como os parâmetros e controles de cristalização. Em cada um dos experimentos, após o término da dissolução e estabilização da temperatura em 25°C foram adicionados de 0,1% m/m de soro de leite em pó com o objetivo de favorecer o processo de nucleação secundária (Figura 2). Foi determinado o percentual de cristalização da lactose (Equação 1).

Figura 2 – Primeira e segunda etapa do trabalho.



4.3 CÁLCULO DE ESTIMATIVA DE AUMENTO DA CAPACIDADE PRODUTIVA DE PROCESSAMENTO DE SORO EM PÓ

A partir dos resultados obtidos, foi efetuado um cálculo para a estimativa do aumento da capacidade da planta, em decorrência da cristalização do soro concentrado. Como base de dados, foram utilizadas as informações referentes à capacidade atual da planta de cristalização utilizada no experimento.

- 03 tanques de cristalização com capacidade individual de 20.000 kg de soro concentrado;
- Tempo de cristalização estipulado antes do início do trabalho, 480 minutos.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

O delineamento experimental foi do tipo casualizado em blocos. O fator estudado foi a concentração de sólidos solúveis nos níveis 51°Brix e 57°Brix. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 6 experimentos.

Os resultados obtidos para composição química do soro foram analisados através de análise de variância e teste de médias de Tukey para verificar diferenças entre as amostras ($P < 0,05$). Para a avaliação da porcentagem de cristalização foi adotado um delineamento do tipo *split-plot*, sendo que a sub-parcela foi obtida pela incorporação do fator tempo de cristalização (t). As análises foram realizadas após 30, 90, 150, 210 até 510 minutos de cristalização. O teste de F-ANOVA foi usado para avaliar as diferenças entre a concentração de sólidos solúveis (°Brix) entre tempos e a interação tempo versus concentração de sólidos solúveis. O teste de Tukey ($p < 0,05$) de comparações múltiplas foi utilizado para agrupar tratamentos e/ou tempos com médias cujas diferenças não foram significativas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados primeira etapa

A porcentagem de soro cristalizado apresentou diferença significativa (Tabela 6) para conteúdo inicial de sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix), ao tempo de cristalização e à interação tratamento* tempo.

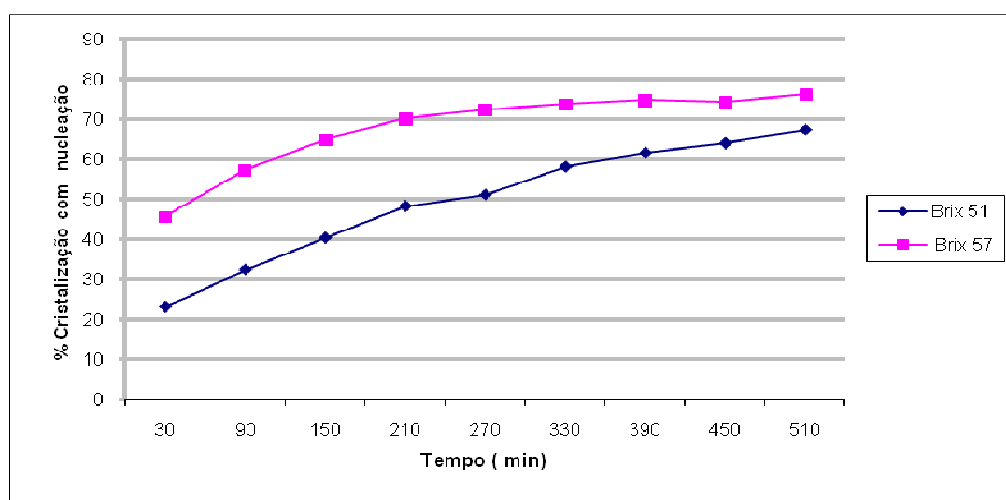
Tabela 6 – Comparação entre as porcentagens de soro cristalizada durante o período de cristalização de amostra sem nucleação.

	<i>Valores de p</i>
Tratamento ⁽¹⁾	<0,0001
Tempo de cristalização ⁽²⁾	<0,0001
Tratamento x Tempo	<0,0001

⁽¹⁾Tratamento: sem nucleação - Brix inicial do soro (51 $^{\circ}$ Brix e 57 $^{\circ}$ Brix); ⁽²⁾ 510 minutos.

A porcentagem de cristalização da lactose do soro de leite concentrado com concentrações de sólidos solúveis de 51 e 57 $^{\circ}$ Brix e sem nucleação, em função do tempo de cristalização é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Porcentagem de cristalização em soro com 51 e 57 $^{\circ}$ Brix sem nucleação em função do tempo.



As amostras com teor de sólidos solúveis de 57 $^{\circ}$ Brix sem nucleação apresentaram cristalização da lactose superior ($p > 0,0001$) às amostras com teor de

sólidos solúveis de 51°Brix sem nucleação, ao final do tempo de 510 minutos.

Segundo Fox e Mcsweeny (1998), a intensidade do fenômeno de cristalização está diretamente associada ao grau de saturação da solução, de maneira que quanto maior o grau de saturação mais intenso é o fenômeno, desde que não comprometa a mobilidade dos cristais.

Písecky (1997) demonstrou que valores superiores a 70 % de cristalização da lactose são necessários para se obter soro de leite em pó com baixa higroscopicidade. Ao final do tempo estipulado, as amostras com 51°Brix apresentaram porcentagem de cristalização abaixo desse valor, o que pode ser um parâmetro negativo para a produção de soro em pó em escala industrial. Já as amostras com 57°Brix após 210 minutos já apresentavam esse valor. Sendo assim, o tempo de cristalização poderia ser reduzido de 510 para 210 minutos (cerca de 60%) o que viabiliza a maior utilização da planta industrial.

Em ambas as amostras pôde-se verificar que nos primeiros 150 minutos a porcentagem de cristalização foi mais intensa, tornando-se mais lenta com o decorrer do tempo.

O resultado obtido corrobora com o estabelecido por Walstra et al., (2001), que atribuiu tal comportamento ao fenômeno de mutarrotação. Uma vez que início do processo de cristalização, o equilíbrio das formas α e β -lactose foi deslocado em direção da forma α , em virtude da diferença de solubilidade de ambas em uma mesma temperatura. Ocorrendo então uma maior formação de α -lactose do que a capacidade de dissolução, ocasionando a cristalização. No decorrer do processo o equilíbrio foi se restabelecendo tornando a cristalização mais lenta.

5.2 Resultados segunda etapa

A porcentagem de soro cristalizado com nucleação apresentou diferença significativa (Tabela 7) para conteúdo inicial de sólidos solúveis (°Brix), tempo de cristalização e interação tratamento*tempo.

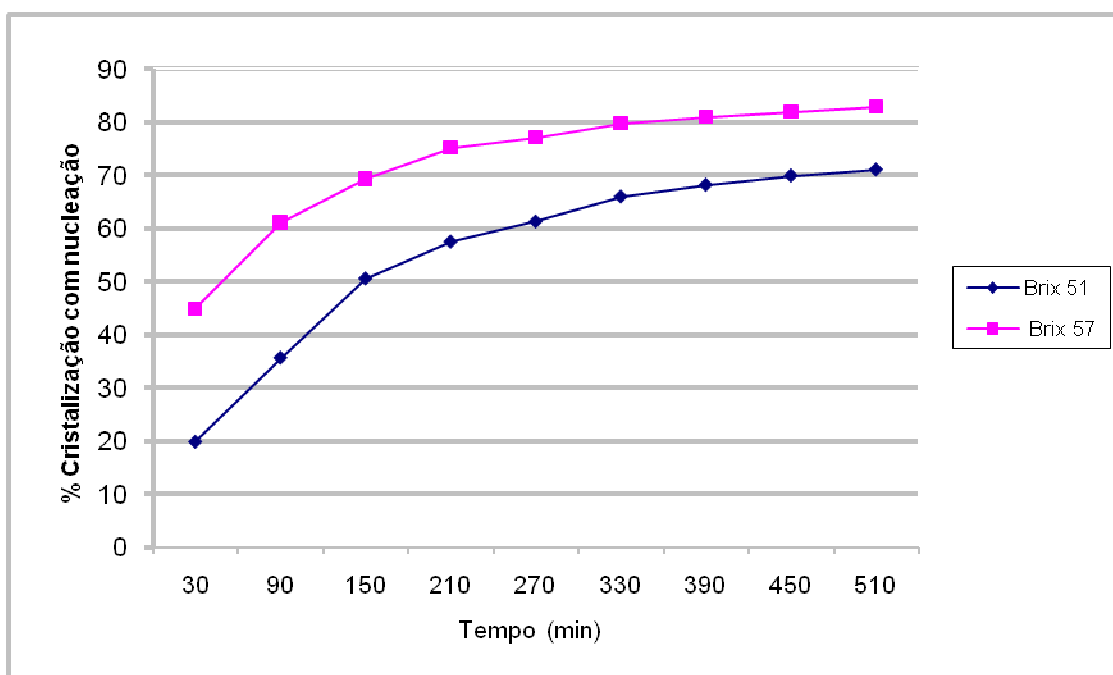
Tabela 7 – Comparação entre as porcentagens de soro cristalizado durante o período de cristalização de amostra com nucleação.

	<i>Valores de p</i>
Tratamento ⁽¹⁾	<0,0001
Tempo de cristalização ⁽²⁾	<0,0001
Tratamento x Tempo	<0,0001

⁽¹⁾Tratamento: com nucleação - Brix inicial do soro (51 °Brix e 57 °Brix); ⁽²⁾ 510 minutos.

A porcentagem de cristalização do soro de leite concentrado com teor de sólidos solúveis de 51 e 57 °Brix submetidos ao processo de nucleação, em função do tempo de cristalização é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Porcentagem de cristalização em soro com 51 e 57°Brix com nucleação em função do tempo.



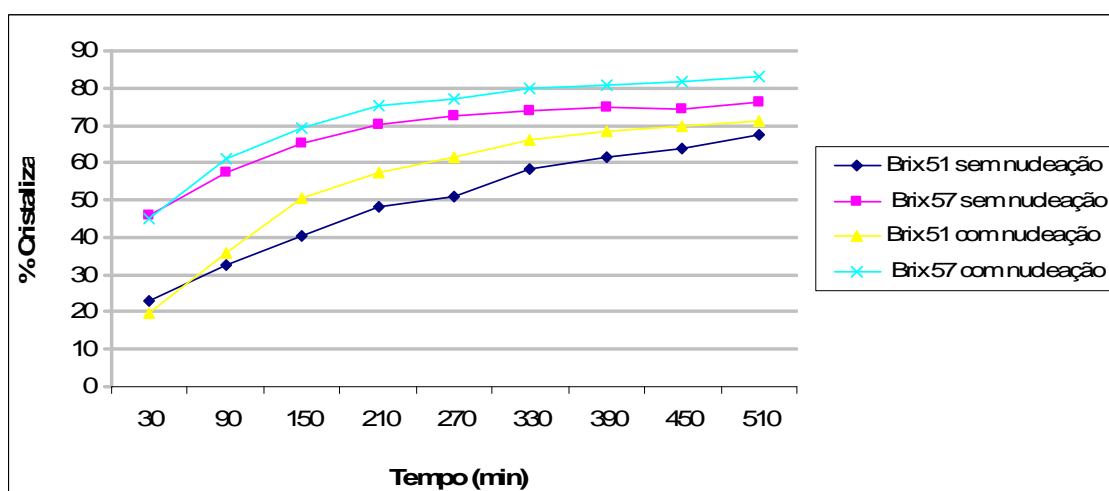
Para ambos os teores de sólidos solúveis (51 e 57 °Brix), a adição de 0,1% m/m de soro em pó proporcionou uma porcentagem de cristalização superior a 70% ao término dos 510 minutos. Segundo Knipschildt e Andersen (1994) a cristalização do soro concentrado pode ocorrer mediante a adição de núcleos de cristalização, através da semeadura com soro em pó ou lactose microcristalina em condições de temperatura e agitação controlados. As amostras com teor de sólidos solúveis de 57°Brix apresentaram

um percentual de cristalização superior as amostras com 51^oBrix, o fator determinante para a maior eficiência na porcentagem de cristalização esta associado ao grau de saturação das amostras com 57^oBrix, em acordo com o descrito por Thurlby (1976).

Ao avaliar os resultados da Figura 4, pode-se observar que as amostras com teor de sólidos solúveis de 57^oBrix apresentaram 70 % de cristalização após 150 minutos, enquanto que no mesmo período de tempo as amostras com teor de sólidos solúveis de 51^oBrix obtiveram o percentual de cristalização de 50%. Diante disso, além do processo de nucleação a concentração de sólidos das soluções foi determinante para se obter o soro devidamente cristalizado. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Perrone (2010), que demonstrou que a cristalização do soro desnatado a 25°C em cristalizadores de bancada através do emprego de nucleação por adição de soro em pó foi mais intenso de acordo com o aumento do teor de sólidos do soro.

As amostras com maior concentração de sólidos solúveis independentemente da utilização do processo de nucleação apresentaram maior eficiência de cristalização da lactose em menor período de tempo (Figura 5). As amostras com teor de sólidos solúveis de 57^oBrix submetidas ao processo de nucleação por meio da adição de 0,1% de soro em pó obtiveram maior eficiência de cristalização em menor período de tempo (Redução de 70% do tempo).

Figura 5 – Porcentagem de cristalização em soro com 51 e 57^oBrix com e sem nucleação em função do tempo.



As amostras com teor de sólidos solúveis de 51^oBrix, submetidas ao processo de nucleação apresentaram ao final do período de 510 minutos percentual de

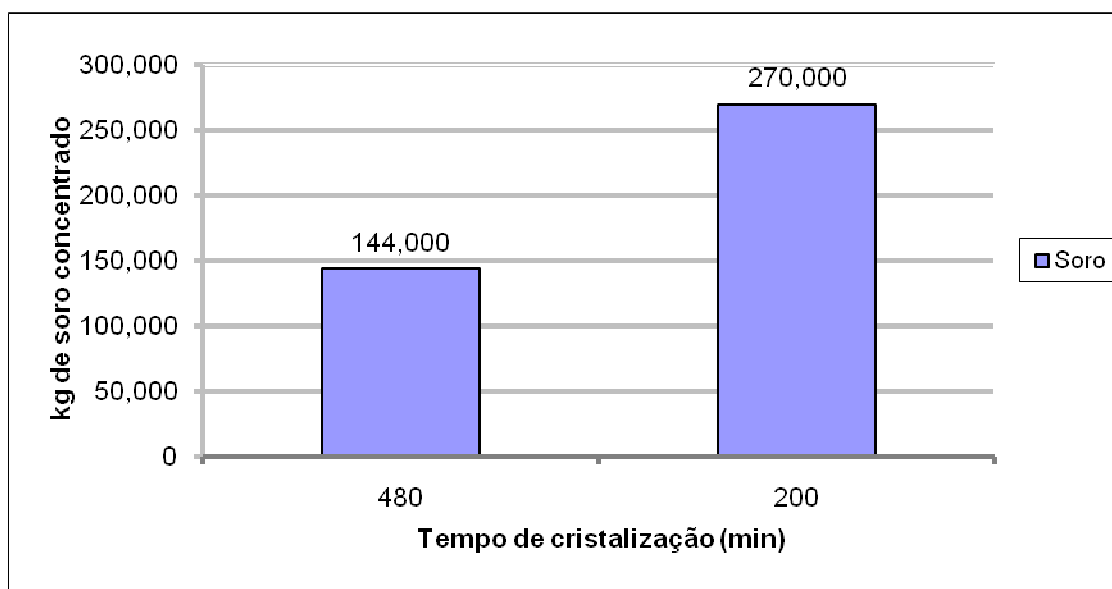
cristalização superior a 70%.

Tal resultado apresenta relevante importância para as empresas processadoras de soro de leite em pó, já que muitas vezes pode-se deparar com situações onde não se consegue obter a concentração de sólidos solúveis nos limites desejáveis, se tornando assim uma alternativa interessante o emprego do processo de nucleação para se minimizar possíveis problemas de cristalização da lactose.

5.3 RESULTADOS AUMENTO DA CAPACIDADE PRODUTIVA

Mediante os resultados obtidos, foi possível estimar o aumento da capacidade de cristalização de soro de leite concentrado da Cooperativa onde foi desenvolvido o experimento. Levando-se em consideração a condição de teor de sólidos solúveis de 57°Brix e tempo de cristalização aos 200 minutos. Estes dados foram confrontados com os dados cedidos pela Cooperativa. Pode-se verificar que ao se utilizar a condição obtida no trabalho, alcançou-se um aumento de 87,5% na capacidade de cristalização da empresa sem necessidade de investimentos.

Figura 6 – Capacidade em kg de cristalização de soro em diferentes períodos de tempo de cristalização.



6 - CONCLUSÃO

O teor de sólidos solúveis foi determinante para a magnitude do fenômeno de cristalização sendo que nas duas etapas do trabalho as amostras com maior conteúdo de sólidos apresentaram um percentual de cristalização superior a 70 % independentemente da utilização do processo de nucleação com soro de leite em pó.

O processo de nucleação torna-se uma opção interessante para as indústrias processadoras de soro em pó a ser utilizado em momentos em que não for possível se obter ou mesmo controlar o teor de sólidos solúveis do soro concentrado.

REFERÊNCIAS

ABIQ – Associação Brasileira das indústrias de Queijo. Conforme solicitação segue dados de produção de queijos. Mensagem recebida por <tecnico@abiq.com.br > em "Depto. Tecnico" <tecnico@abiq.com.br 01 março 2013.

BOBIO, F. O.; BOBIO, P. A **Introdução à química de alimentos**. 2 São Paulo: Varela, 1992. 151 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº68, de 12 dezembro de 2006. **M Analíticos Oficiais Físico-Químicos, para Controle de Leite e Produtos Lácteos**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=17472>> - Acesso em: 20 de outubro de 2012.

Codex Alimentarium – CODEX STAN A-15- 1995, Ver.1-2005. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/credenciamento/palestras/RegulamentacaoTecnica.pdf>. Acesso em: 11/03/2012.

DERENZO, S. **Cristalização de ácido adípico em diferentes solventes**, 10/02/ 2003, 108 p, teste (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos- SP, 2003.

FARRELL, H. M.; JIMENEZ-FLORES, R.; BLECK, G.T.; BRWN, E. M.; BUTLER, J. E.; CREAMMER, L. K.; HICKS, C. L.; HOLLAR, C. M.; NG-KWAI-HANG, K. F.; SWAISGOOD, H. E. **Nomenclature of proteins of cows' milk- Sixth Revision** J.Dairy Sci., v. 87, p. 1641- 1674, 2004.

FINZER, J. R. D.; MARTINS, J. R. Cristalização de Lactose. **FAZU em Revista**, Uberaba, n. 8, p. 83-88, 2011.

FOX, P. F.; McSWEENEY, P. L. H. **Dairy Chemistry and Biochemistry** 1ed. London: Thomson Science, 1998. p 461.

GIRALDO-ZUNINGA, A.D. Propriedades funcionais e nutricionais das proteínas do soro de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.57, n.325, p.35-46, 2002.

HUFFMAN, L. M. Processing whey protein for use as a food ingredient. **Food Technol.**, Chicago, v. 50, p. 49-52, 1996.

HYND. J. **Drying of whey**. Journal of The Society of Dairy Technology, Wembley, v. 33, n. 2, p. 52-55, apr. 1980.

MACHADO, P.F. Pagamento do Leite por Qualidade, **III Congresso Brasileiro de Qualidade do Leite**, Recife, CCS Gráfica e Editora, 2008, 373 p.

INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **Dried milk and dried milk products. Determination of total solids content.** Brussels, 26:2004.

KELLER, K.A.; CHEMMINIAN,R. Practical considerations for profitable production of lactose and permeate powders. **IDF International Symposium Lactose and its derivatives**, Moscou, Russia, maio 2007.

KNIPSCHILDT, M.E.,ANDERSEN, G.G. In: ROBINSON, R.K., **Advances in Milk Processing**, London: Chapman & Hall, 1994.v.1.p159-254.

LEITE, J. L. B. et al. **Comércio Internacional de Lácteos.** São Paulo: Templo, 2008. 87 p.

MARTINEZ, E.;HOUGH, G.; CONTARINI. Sandiness prevention in dulce de leche by seeding with lactose. **Journal of Dairy Science**, Ohio, v. 73. n. 3. p.612-616, 1990.

MASTERS, K. Spray Drying in Practices. Denmark: **Spray Dry Consult International** ApS, p. 464 2002.

MILKPOINT. **Estatísticas.** Disponível em:
<<http://www.milkpoint.com.br/cadeia-do-leite/estatísticas/estatísticas-lacteas-71231n.aspx>> Acesso em 11 de março de 2012.

MOYERS, C. G. J.; ROSSEAU, R. W. **Crystallization Operations.** In: Handbook of Separation Process Technology. New York: John Wiley, 1987.

NEVES, B.S. Aproveitamento de subprodutos da indústria de laticínios. In: EMBRAPA GADO DE LEITE. **Sustentabilidade da pecuária de leite no Brasil:** qualidade e segurança alimentar. Juiz de Fora, MG, 2001. p.97-108.

NÝVLT, J. **The kinetics of industrial crystallization.** Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização.** São Carlos: Editora da UFSCar, p. 47-68, 2001.

PERRONE, I, T; **Soro de leite: concentração, cristalização da lactose e secagem,** 21/10/2010, 50 p, (Doutorado em ciência e tecnologia de alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2010.

PÍSECKY, J. **Handbook of milk powder manufacture,** Niro A/S, Copenhagen, Denmark 1997.

SCHUCK P; DOLIVET, A; MEJEAN S; JEANTET R. Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. **Dairy Science and Technology**, v 88 (2008) p 45–5.

TAMIME, A. Y; **Dairy Powders and Concentrated products.** Blackwell publishing

Ltd, 2009. p 123 – 130.

THURLBY, J. A; SITNAI, O; Lactose crystallization: **investigation of some process alternatives**, **J. Food Sci.** 41 (1976) 43–47.

TIBA, R. Teoria da secagem na Industrialização de Leite em Pó Instantização – Secagem de Soro. **Primeiro Curso de Concentrados e Desidratados**, p.5.23-5.24, 1984.

VALSCHI, O. **Tecnologia de produtos agrícolas de origem animal: o leite e seus derivados**. Araras: UFSCar, 2001. 36p. Apostila.

VILELA, S.C. Cifra de transição em queijos. **Informativo Hala Biotec CHR Hansen**. N.108, agosto/setembro, 2009.

HOLSINGER, V. H. Physicol and chemical properties of lactose. In: FOX, P.F. **Advanced dairy chemistry**. 2. ed. London: Chapman & Hall, v. 3, p. 1-38, 1997.

WALSTRA, P.; WOUTERS, J. T. M; GEURTS, T. J. **Dairy Science and Technology**. Taylor e Francis Group, 2006. p302 - 303.

WALSTRA, P.; WOUTERS, J. T. M; GEURTS, T. J. **Dairy Science and Technology**. Taylor e Francis Group, 2006. p314 - 319.

WALSTRA, P. et al. **Ciencia de lechey tecnologia de los productos láteos**. Zaragoza: Editorial Acribia, 2001,729 p.

WALSTRA, P.; JENNESS, R. **Química y física lactológica**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1984. 423 p.

WESTERGAARD, V. Milk powder Technology Evaporation and Spray Drying. **Copenhagen: Niro A/S**, 156 p., 2001.

WIT, J.N. de. Nutritional and functional characteristics of whey proteins in food products. **Journal of Dairy Science**, v.81, p.597-608, 1998.