



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE  
CARBETO E NITRETO DE MOLIBDÊNIO NA  
OBTENÇÃO DE LACTITOL VIA HIDROGENAÇÃO  
DA LACTOSE**

JANINE REGINALDA GUIMARÃES VIEIRA

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa  
Co-orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Natal / RN  
Junho / 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**JANINE REGINALDA GUIMARÃES VIEIRA**

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE CARBETO E NITRETO  
DE MOLIBDÊNIO NA OBTENÇÃO DE LACTITOL VIA HIDROGENAÇÃO  
DA LACTOSE**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. João Fernandes de Sousa e co-orientação do Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza.

Natal / RN  
Junho / 2010

Catálogo da Publicação na Fonte  
UFRN / Centro de Tecnologia  
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Vieira, Janine Reginalda Guimarães.

Avaliação de catalisadores a base de carbeto e nitreto de molibdênio na obtenção de lactitol via hidrogenação da lactose / Janine Reginalda Guimarães Vieira. – Natal, 2010.  
113 f. : il.

Orientador: João Fernandes de Souza.

Co-Orientador: Carlson Pereira de Souza.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Queijo de coalho - Catálise heterogênea – Tese. 2. Lactose - Hidrogenação – Tese.  
3. Soro de queijo - Reaproveitamento – Tese. 4. Lactitol – Produção – Tese. I. Sousa, João Fernandes de. II. . Souza, Carlson Pereira de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/BSPPGEQ

CDU 637.354: 66.097(043.2)

**Vieira, Janine Reginalda Guimarães** – Avaliação de catalisadores a base de carbetto e nitreto de molibdênio na obtenção de lactitol via hidrogenação da lactose. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. João Fernandes de Sousa

Co-orientador: Prof. Carlson Pereira de Souza

---

**Resumo:** Visando, uma maior valorização do soro de queijo desenvolveu-se o processamento de hidrogenação da lactose para produção de lactitol, um póliol de alto valor agregado, utilizando os catalisadores Ni/Carvão ativado (com 15% e 20% de níquel), o nitreto  $\text{Mo}_2\text{N}$ , o carbetto  $\text{Mo}_2\text{C}$  e o carbetto bimetálico Ni-Mo/Carvão ativado. Após a síntese, os catalisadores preparados foram analisados por MEV, DRX, granulometria a laser e B.E.T. O reator utilizado na reação de hidrogenação da lactose foi do tipo leito de lama cuja pressão (68 atm), temperatura (120 °C) e velocidade de agitação (500 rpm) permaneceram constantes durante os experimentos. O sistema operou em batelada para a fase sólida e líquida e semi-contínuo para a fase gasosa. Além da natureza do catalisador, foi estudada a influência do pH do meio reacional para o carbetto  $\text{Mo}_2\text{C}$  bem como a avaliação do caráter inibidor das proteínas e íons cloretos na atividade dos catalisadores Ni(20%)/Carvão ativo e o carbetto bimetálico Ni-Mo/Carvão ativo. A diminuição dos teores de proteínas foi realizada através da coagulação com quitosana e a adsorção dos íons cloretos foi realizada através de resinas de troca iônica. No processo de adsorção de proteínas e dos íons cloretos, o percentual máximo extraído foi em torno de 74% e 79% respectivamente. As micrografias dos pós de  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{Mo}_2\text{N}$  apresentaram-se na forma de aglomerados homogêneos, enquanto que para os catalisadores suportados em carvão ativo, a estrutura se mostrou microporosa com pequenas partículas impregnadas indicando a presença do metal. Os resultados obtidos apresentaram índices de conversão da lactose em lactitol de 90% para o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo em pH 6 e de 46% para o carbetto  $\text{Mo}_2\text{C}$  em pH 8 (após adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) utilizando a lactose comercial. O acompanhamento da evolução dos constituintes presentes no meio reacional foi feito por cromatografia em fase líquida. Um modelo cinético heterogêneo do tipo Langmuir-Hinshelwood foi desenvolvido cujas constantes estimadas evidenciaram que os catalisadores a base de nitreto e carbetto promoveram com certa velocidade a adsorção, produção e dessorção de lactitol.

---

**Palavras-Chave:** Hidrogenação, catalisadores, carbetto, lactose, lactitol, quitosana.

---

# Abstract

Seeking a greater appreciation of cheese whey was developed to process the hydrogenation of lactose for the production of lactitol, a polyol with high added value, using the catalyst Ni / activated carbon (15% and 20% nickel), the nitride  $\text{Mo}_2\text{N}$ , the bimetallic carbide Ni-Mo/activated carbon and carbide  $\text{Mo}_2\text{C}$ . After synthesis, the prepared catalysts were analyzed by MEV, XRD, laser granulometry and B.E.T. The reactor used in catalytic hydrogenation of lactose was the type of bed mud with a pressure (68 atm), temperature (120 °C) and stirring speed (500 rpm) remained constant during the experiments. The system operated in batch mode for the solid and liquid and semi-continuous to gas. Besides the nature of the catalyst, we studied the influence of pH of reaction medium for  $\text{Mo}_2\text{C}$  carbide as well as evaluating the character of the protein inhibitor and chloride ions on the activity of catalysts Ni (20%)/Activated Carbon and bimetallic carbide Ni-Mo/Activated Carbon. The decrease in protein levels was performed by coagulation with chitosan and adsorption of chloride ions was performed by ion exchange resins. In the process of protein adsorption and chloride ions, the maximum percentage extracted was about 74% and 79% respectively. The micrographs of the powders of  $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Mo}_2\text{N}$  presented in the form of homogeneous clusters, whereas for the catalysts supported on activated carbon, microporous structure proved impregnated with small particles indicating the presence of metal. The results showed high conversion of lactose to lactitol 90% for the catalyst Ni (20%)/Activated Carbon at pH 6 and 46% for the carbide  $\text{Mo}_2\text{C}$  pH 8 (after addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) using the commercial lactose. Monitoring the evolution of the constituents present in the reaction medium was made by liquid chromatography. A kinetic model of heterogeneous Langmuir-Hinshelwood type was developed which showed that the estimated constants based catalysts promoted carbide and nitride with a certain speed the adsorption, desorption and production of lactitol.

---

**Key - Words:** Hydrogenation, catalytics, carbide, lactose, lactitol, chitosan

---

Este trabalho é dedicado a todos aqueles, pessoas e instituições, que tornaram essa vitória possível, especialmente ao meu marido Roberto Pereira.

# Agradecimentos

Este trabalho é produto de um longo período de dedicação, do qual muitas pessoas participaram. A todos, os meus mais sinceros agradecimentos. Gostaria, porém, de destacar algumas pessoas e instituições que atuaram de maneira especial neste processo.

Ao meu marido Roberto por ter compartilhado comigo todas as dificuldades desse trabalho.

Ao professor Francisco Fontes pela sua essencial contribuição na montagem dos equipamentos e apoio técnico necessário a realização dos experimentos, e ao funcionário Vavá (DMEC) procurando sempre atender as necessidades em tudo que era possível.

Ao professor Jackson Oliveira pela modelagem cinética dos meus dados experimentais e ao professor Sebastião Ribeiro por ter sempre me atendido quando dele precisei.

Ao professor Nelson Medeiros e Rafael Melo do Laboratório de Processos Catalíticos (DEQ/UFPE) que gentilmente permitiram e auxiliaram nos testes catalíticos e análises HPLC, bem como, aos estimados professores Mauricio Borges e Rosangela Balaban do Laboratório de Estudos em Petróleo (DQ/UFRN) por ter permitido a realização de análises HPLC.

Ao Núcleo de Pesquisas do Petróleo e Gás Natural (NEPGN/UFRN) pela disponibilidade de análises MEV, DRX e Granulometria a laser e ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes pelas análises de FRX, em especial aos operadores dos equipamentos: Camila Peixoto, Érico Barreto e Artejose da Silva.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e as empresas Carbomafra S/A, Carbonado S/A e Lanxess S/A pelas amostras de carvão ativado e resinas trocadoras de íons gratuitamente fornecidas.

A companheira de doutorado Andarair pela amizade, incentivo e bons momentos de descontração e aos colegas de laboratório Marcilio, Wendel do LTC e Anita do LEACQ pelos conhecimentos transmitidos e apoio durante as atividades experimentais.

Aos coordenadores e funcionários do PPGEQ: Ana Lúcia, Jackson, Edson, Mazinha e Medeiros pelas incontáveis colaborações durante este trabalho.

Aos professores orientadores: João Fernandes de Sousa e Carlson P. de Souza e as valiosas contribuições dos examinadores das bancas de projeto de tese, qualificação de doutorado e defesa de doutorado: Ana Lúcia da Mata, Gilson Medeiros, Antônio Araújo, Juan Ruiz, Fabiano Fernandes, Nelson Medeiros, Francisco Fontes e Jackson Oliveira.



Não há nada tão ruim que não possa piorar.

“Podem ser encontrados aspectos positivos até nas situações negativas e é possível utilizar tudo isso como experiência para o futuro...”

Ayrton Senna da Silva

"Aprendi através da experiência amarga a suprema lição: controlar minha ira e torná-la como o calor que é convertido em energia. Nossa ira controlada pode ser convertida numa força capaz de mover o mundo."

Mahatma Gandhi

## Lista de figuras

Figura 2.1 Esquema de hidrogenação da lactose em solução aquosa (KUUSISTO et al., 2008).....	9
Figura 2.2: Sítios intersticiais em estruturas FCC, BCC, HCP e HEX (x e ■) (SANTOS, 1998) .....	15
Figura 2.3: Comparação das estruturas moleculares da celulose e da quitosana (AZEVEDO et al., 2007) .....	20
Figura 2.4: Estrutura superficial e interna de uma resina aniônica (MARTON, 2005).....	23
Figura 3.1: Efeito da temperatura na hidrogenação da lactose operando a 68 atm, Ph 5,8 e 500 RPM (SANTANA, 2003).....	29
Figura 4.1 Fluxograma das etapas principais da pesquisa.....	33
Figura 4.2: Coluna de troca iônica para adsorção de íons cloretos.....	37
Figura 4.3: Dispositivo experimental para síntese dos catalisadores: 1,2) controlador mássico para gás metano e hidrogênio; 3,4) rotâmetro para gás argônio e nitrogênio 5) forno resistivo bipartido; 6) reator; 7) navícula de alumina; 8) flanges para vedação e 9) borbulhadores de gás. ....	38
Figura 4.4: Etapas de preparação do carvão bimetálico Ni-Mo/Carvão ativo.....	39
Figura 4.5: Etapas de preparação do catalisador de Ni/Carvão ativo.....	41
Figura 4.6: Dispositivo experimental para o preparo do catalisador Ni/Carvão: 1-gases de alimentação, 2-válvulas de posto, 3-reguladores de fluxo, 4-reator tubular, 5-forno, 6-controlador de temperatura, 7-bolhometro, 8-saída de gás, 9- campânula, 10 – exaustão de gás. ....	42
Figura 4.7: Esquema do reator leito de lama usado na hidrogenação da lactose: 1-cilindro de gases, 2-manta de aquecimento, 3-reator, 4 – válvula indicativa de pressão interna, 5-distribuidor dos gases de entrada, 6-poço de termopar, 7 – agitador mecânico, 8-filtro poroso para coleta de amostra líquida, 9-rotor do sistema de agitação, 10-coleta de amostra líquida, 11-borbulhador dos gases, 12-controlador de temperatura e agitação.....	47
Figura 6.1: Fluxograma de realização das reações.....	54
Figura 6.2: Superfície de resposta para a adsorção das proteínas com quitosana.....	56
Figura 6.3: Diagrama de Pareto para os efeitos principais.....	57
Figura 6.4: Difração de raios – X do carvão ativo e catalisadores sintetizados, símbolos: (+) Ni/Carvão, (●) Mo <sub>2</sub> C e (*) Mo <sub>2</sub> N.....	59

Figura 6.5: Micrografia para o carvão ativado aumentada.....	61
Figura 6.6: Micrografia para o catalisador Ni(15%)/Carvão.....	62
Figura 6.7: Micrografia para o catalisador Ni/(20%)Carvão.....	63
Figura 6.8: Micrografia para o carbeto bimetálico Ni-Mo/Carvão.....	64
Figura 6.9: Micrografia para o heptamolibdato de amônio.....	65
Figura 6.10: Micrografia para o catalisador Mo <sub>2</sub> C.....	66
Figura 6.11: Micrografia para o catalisador Mo <sub>2</sub> N.....	67
Figura 6.12: Distribuição dos diâmetros das partículas para o precursor heptamolibdato de amônia. ....	70
Figura 6.13: Distribuição dos diâmetros das partículas para o suporte carvão ativado.....	70
Figura 6.14: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo.....	71
Figura 6.15: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador Ni(15%)/Carvão ativo.....	72
Figura 6.16: Distribuição dos diâmetros das partículas para o carbeto Ni-Mo/Carvão.....	73
Figura 6.17: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador Mo <sub>2</sub> C.....	73
Figura 6.18: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador Mo <sub>2</sub> N.....	74
Figura 6.19: Hidrogenação da lactose comercial com Mo <sub>2</sub> C em pH 3,5 e pH 8 - C <sup>o</sup> <sub>L</sub> = 142 mmol/L. ....	77
Figura 6.20: Hidrogenação da lactose do soro com Ni(20%)/Carvão ativo- C <sup>o</sup> <sub>L SB</sub> = 133 mmol/L - C <sup>o</sup> <sub>LAAPC</sub> = 120 mmol/L - SB = soro bruto, AAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos.. ....	79
Figura 6.21: Hidrogenação da lactose soro com carbeto Ni-Mo/Carvão - C <sup>o</sup> <sub>L SB</sub> = 133 mmol/L - C <sup>o</sup> <sub>LAAPC</sub> = 120 mmol/L - SB = soro bruto, AAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos.....	80
Figura 6.22: Hidrogenação da lactose com Ni(20%)/Carvão ativo- C <sup>o</sup> <sub>L</sub> = 142 mmol/L - C <sup>o</sup> <sub>LAAPC</sub> = 120 mmol/L - AAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos.....	82
Figura 6.23: Hidrogenação da lactose com carbeto Ni-Mo/Carvão - C <sup>o</sup> <sub>L</sub> = 142 mmol/L - C <sup>o</sup> <sub>LAAPC</sub> = 120 mmol/L - AAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos.....	83
Figura 6.24: Influência do teor de níquel no catalisador Ni/Carvão na hidrogenação da lactose comercial - C <sup>o</sup> <sub>L</sub> = 142 mmol/L.....	84
Figura 6.25: Reação de hidrogenação da lactose utilizando catalisador Mo <sub>2</sub> N - C <sup>o</sup> <sub>L</sub> = 142 mmol/L.....	86

Figura 6.26: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Mo <sub>2</sub> C com pH 3,5.....	88
Figura 6.27: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Mo <sub>2</sub> C no meio reacional com pH 8.....	88
Figura 6.28: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o carbeto Ni-Mo/Carvão com pH = 7,0.....	89
Figura 6.29: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro bruto utilizando o carbeto Ni-Mo/Carvão com pH = 6,3.....	89
Figura 6.30: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro após adsorção das proteínas e íons cloretos utilizando o carbeto Ni-Mo/Carvão com pH = 6,5.....	90
Figura 6.31: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Mo <sub>2</sub> N com pH = 4,5.....	90
Figura 6.32: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo com pH 6,0.....	93
Figura 6.33: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro bruto utilizando o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo com pH 5,8.....	93
Figura 6.34: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro após adsorção das proteínas e cloretos utilizando o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo com pH 6,3. ....	94
Figura 6.35: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Ni(15%) /Carvão ativo com pH 6,0.....	94

## Lista de tabelas

Tabela 4.1: Níveis operacionais do planejamento experimental para avaliação da coagulação/floculação utilizando a quitosana.....	36
Tabela 6.1: caracterização do soro de queijo de coalho.....	55
Tabela 6.2: Percentual de extração de proteínas com quitosana .....	56
Tabela 6.3: Comparativo entre as técnicas utilizadas na adsorção de proteínas do soro de queijo. ....	57
Tabela 6.4: Parâmetros obtidos a partir da estrutura dos catalisadores sintetizados.....	61
Tabela 6.5: Percentuais dos resultados da análise de Fluorescência de Raios - X para os catalisadores.....	68
Tabela 6.6: Distribuição granulométrica do carvão ativo, heptamolibdato de amônio e catalisadores sintetizados. ....	69
Tabela 6.7: Área superficial específica dos catalisadores.....	75
Tabela 6.8: Análises por espectrofotometria de absorção atômica para Ni/Carvão ativo o após redução e após reação catalítica.....	76
Tabela 6.9: constantes de velocidade de adsorção da lactose ( $k_1$ ) e do $H_2$ ( $k_2$ ), produção ( $k_3$ ) e dessorção ( $k_4$ ) de lactitol para os catalisadores a base de carbetto e nitreto.....	91
Tabela 6.10: Constantes de velocidade de adsorção, produção e dessorção para o catalisador Ni/Carvão ativo. ....	95

# Nomenclatura

$C$  = Concentração (mmol/L).

EP (%) = porcentagem de extração de proteínas

$k_1/k_{-1}$  = constante de adsorção e dessorção de lactose (L/min.g)

$k_2/k_{-2}$  = constante de adsorção e dessorção de hidrogênio (L/min.g)

$k_3$  = constante de produção de lactitol (mmol/min. g)

$k_4$  = constante de dessorção de lactitol (L/min. g)

L= Lactose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )

$m_{cat}$  = massa de catalisador (g) .

OL= Lactitol ( $C_{12}H_{24}O_{11}$ )

P = pressão (atm).

r = taxa de reação (mmol/g.min).

ST = concentração de sítios.

Temperatura ( $^{\circ}C$ )

t = tempo (minuto).

V = volume (Litros)

$\theta_{H_2}$  = sítio ocupado pelo hidrogênio

$\theta_L$  = sítio ocupado pela lactose

$\theta_{OL}$  = sítio ocupado pelo lactitol

# Sumario

## Lista de figuras

## Lista de tabelas

## Nomenclatura

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo geral da pesquisa.....	3
1.2. Objetivos específicos da pesquisa.....	3
1.3. Justificativa e relevância do trabalho.....	3
<b>2. Aspectos teóricos.....</b>	<b>7</b>
2.1. Soro de queijo.....	7
2.2. Hidrogenação catalítica.....	8
2.2.1. Lactitol.....	9
2.2.2. Catalisadores de hidrogenação.....	11
2.2.3. Carbetos e nitretos de materiais de transição como catalisadores.....	12
2.2.4. Influência dos íons cloretos e proteínas na hidrogenação catalítica da lactose...16	
2.3. Polímeros quitinosos.....	18
2.3.1. Quitina.....	18
2.3.2. Quitosana.....	19
2.4. Resinas de troca iônica.....	21
<b>3. Estado da arte.....</b>	<b>26</b>
3.1. Hidrogenação catalítica.....	26
3.2. Emprego de carbetos e nitretos de metais de transição em hidroprocessos.....	29
<b>4. Procedimentos experimentais.....</b>	<b>33</b>
4.1. Coleta e caracterização físico - química do soro de queijo.....	33
4.1.1. Determinação do pH.....	34
4.1.2. Determinação de proteínas.....	34
4.1.3. Determinação de lactose.....	34
4.1.4. Determinação de cloretos.....	35
4.1.5. Determinação de sólidos solúveis - °Brix.....	35

4.1.6. Determinação de cinzas.....	35
4.1.7. Determinação de sólidos totais.....	35
4.2. Extração das proteínas por coagulação/floculação com quitosana.....	36
4.3. Adsorção de íons cloretos através de resinas de troca iônica.....	36
4.4. Preparação dos Catalisadores a Base de Carbetos e Nitretos.....	38
4.4.1. Síntese do Carbeto de Molibdênio – Mo <sub>2</sub> C.....	38
4.4.2. Síntese do carbeto bimetálico Ni-Mo suportado em carvão ativado –carbeto Ni-Mo/carvão ativo.....	39
4.4.3. Síntese do nitreto de molibdênio - Mo <sub>2</sub> N.....	40
4.4.4. Preparação do catalisador de níquel suportado em carvão ativo – Ni/carvão ativo.....	40
4.5. Caracterização dos catalisadores.....	42
Difração de Raios X – DRX.....	43
Microscopia eletrônica de varredura.....	44
Composição química via fluorescência de Raios – X (FRX) .....	45
Distribuição dos diâmetros das partículas.....	45
Área superficial.....	45
Espectrofotometria de absorção atômica.....	46
4.6. Atividade catalítica.....	46
<b>5. Modelagem cinética.....</b>	<b>49</b>
<b>6. Resultados e discussões.....</b>	<b>54</b>
6.1. Caracterização do soro de queijo.....	54
6.2. Extração das proteínas do soro de queijo.....	55
6.3. Dessalinização do soro de queijo.....	58
6.4. Caracterização dos catalisadores.....	59
6.4.1. Difração de Raios X - DRX.....	59
6.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
6.4.3. Fluorescência de Raios - X (FRX) .....	67
6.4.4. Distribuição dos diâmetros das partículas.....	68
6.4.5. Área superficial específica (BET) .....	74
6.4.6. Análise de absorção atômica para o catalisador Ni/Carvão ativo.....	76
6.5. Estudo da atividade dos catalisadores sintetizados.....	76
6.5.1. Influência do pH na hidrogenação da lactose.....	77



6.5.2. Influência das proteínas e íons cloretos na conversão da lactose em lactitol.....	79
6.5.3. Efeito da concentração de Níquel no catalisador.....	84
6.5.4. Avaliação do Mo <sub>2</sub> N na conversão da lactose em lactitol .....	85
6.6. Modelagem cinética.....	86
<b>7. Conclusões e sugestões.....</b>	<b>98</b>
7.1. Conclusões.....	98
7.2. Sugestões.....	99
<b>8. Referências.....</b>	<b>101</b>
<b>9. Anexos.....</b>	<b>109</b>

---

## **Capítulo 1**

### **Introdução**

---

# 1. Introdução

O soro láctico é o mais abundante rejeito da indústria de laticínios e por se tratar de um produto com alta percentagem de água e ser perecível, torna-se inviável economicamente sua desidratação e seu armazenamento prolongado.

As características nutricionais do soro aliadas ao baixo custo tem direcionado o desenvolvimento de variadas formas de reaproveitamento pela indústria em geral, entretanto, ainda é na indústria de alimentos que este produto tem sido predominantemente empregado. Dentre o conjunto de possibilidades de reaproveitamento do soro de queijo está a produção de lactitol, um poliól derivado da lactose.

Além da lactose, a recuperação de proteínas do soro de queijo visando o enriquecimento nutricional dos alimentos é um caminho viável de reaproveitamento deste efluente da indústria de laticínios. Além disso, outro benefício é a melhoria da atividade de catalisadores monometálicos quando o soro de queijo é submetido a processos de hidrogenação em reatores leito de lama objetivando a produção de lactitol.

SANTANA (2003) e JERÔNIMO (2003) registraram em seus estudos a influência das proteínas e íons cloretos em processos de hidrogenação catalítica. Segundo esses autores as proteínas e os íons cloretos apresentam uma ação inibidora junto aos catalisadores metálicos induzindo a uma diminuição da atividade catalítica. Como já dito anteriormente, a elevada concentração de proteínas no soro diminui a eficiência do catalisador, mas, quando tais proteínas são reaproveitadas apresentam viabilidade econômica com aplicação em complementos alimentares e na formulação de estabilizantes e outros aditivos químicos utilizados principalmente na indústria de alimentos.

Nas técnicas de separação das proteínas do soro, destacam-se os processos por floculação através de agentes coagulantes que na presente pesquisa será utilizada a quitosana.

A quitosana é um material derivado da quitina, existente nas carapaças de crustáceos e insetos, e que nos últimos 20 anos vem ganhando importante papel econômico devido a vantagens como não toxicidade e seletividade razoável em processos de coagulação/floculação. Também deve ser considerado que o Rio Grande do Norte gera grande quantidade de resíduos de camarão na forma de carapaças e cabeças durante o beneficiamento do produto e o uso da quitosana possibilita uma redução do efeito poluidor desses rejeitos através da transformação

destes resíduos em produtos comerciais. Com isso, um elo de produção mais limpa pode ser fechado com o reaproveitamento de rejeitos gerados nas atividades industriais agregando valor e reduzindo ou eliminando o efeito poluidor através da transformação destes resíduos em produtos comerciais.

Além disso, durante a fabricação do queijo, geralmente é adicionado ao leite cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) com a finalidade de melhorar a formação da coalhada, porém, parte dos íons cloretos adicionados inicialmente migram para o soro resultante da fabricação do queijo. Tais íons, da mesma forma que as proteínas, quando submetidos a processos de hidrogenação catalítica exercem uma ação inibidora ou envenenadora do catalisador podendo diminuir o potencial de conversão de lactose em lactitol. Neste caso, faz-se necessário à eliminação preliminar desses íons utilizando técnicas como, por exemplo, colunas de troca iônica.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a hidrogenação da lactose do soro de queijo coalho visando o aproveitamento das potencialidades individuais em termos de agregados protéicos e do adoçante dietético lactitol. O processo de hidrogenação foi realizado utilizando o carbeto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), o nitreto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ), o carbeto bimetálico Ni-Mo suportado em carvão ativado – (Carbeto Ni-Mo/Carvão ativo) e o catalisador de níquel suportado em carvão ativado com 15 e 20% de concentração metálica (Ni(15%)/carvão ativo e Ni(20%)/carvão ativo).

A versatilidade dos carbetos e nitretos em variadas reações de hidroprocessos, sugere possibilidades de aplicações às transformações dos carboidratos. Outra vantagem desses catalisadores em relação aos catalisadores de metais nobres é o custo inferior, entretanto, a utilidade desses materiais ainda está em estudo e os métodos de síntese assim como o tipo de suporte são variáveis a serem estudadas com a finalidade de melhorar a eficiência do processo de hidrotratamento.

Um modelo heterogêneo cinético-operacional baseado em Langmuir-Hinshelwood foi formulado com o objetivo de fornecer a descrição do comportamento reacional do processo da hidrogenação da lactose em reator leito de lama. Nos experimentos foram utilizados lactose comercial e lactose presente no soro de queijo bruto e soro após diminuição dos teores de proteínas e íons cloretos.

Na seqüência, serão apresentados os objetivos, a justificativa e relevância do trabalho.

## 1.1. Objetivo geral da pesquisa

Estudar a viabilidade da aplicação de metodologia de hidrogenação catalítica, em baixa temperatura, no aproveitamento do subproduto láctico, soro, oriundo da produção de queijo coalho visando à produção do lactitol, avaliando a atividade dos catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ , carbeto Ni-Mo/Carvão ativo, Ni(15%)/Carvão ativo e Ni(20%)/Carvão ativo.

## 1.2. Objetivos específicos da pesquisa

- Avaliar a eficiência da remoção das proteínas por coagulação/ floculação com quitosana comercial e a remoção de íons cloretos através de resinas de troca iônica;
- Avaliar a influência das proteínas e íons cloretos presentes no soro de queijo coalho na atividade dos catalisadores sintetizados;
- Sintetizar e caracterizar os catalisadores utilizados no processo;
- Avaliar os catalisadores no processo de hidrogenação da lactose comercial e lactose presente no soro do queijo de coalho;
- Obter parâmetros cinéticos através de uma modelagem matemática que permita a descrição do fenômeno de transformação da lactose em lactitol.

## 1.3. Justificativa e relevância do trabalho

A produção de lactitol, produto derivado da lactose é um exemplo de alternativa viável para o aproveitamento do soro do queijo. Este poliól obtido através da hidrogenação catalítica da lactose possui extensa aplicação na indústria química, alimentícia e farmacêutica devido a vantagens como baixo poder calórico, não susceptível de provocar carie dentária e não ser proibitivo para diabéticos.

No processo de hidrogenação visando à produção de lactitol, a literatura registra que a capacidade ativa do catalisador é afetada pela presença de proteínas e íons cloretos. Entretanto, as proteínas se reaproveitadas, minimizam esse efeito, além de apresentarem viabilidade econômica com aplicação em complementos alimentares e na formulação de estabilizantes e outros aditivos químicos utilizados na indústria alimentícia.

A pesquisa também se justifica, tendo em vista a carência nutricional da Região Nordeste e esse estudo pode apresentar a viabilidade na recuperação das proteínas através da coagulação/floculação com quitosana. Tal processo quando utilizado em soro de queijo gera um lodo nobre não tóxico e rico em proteínas e que depois de tratado poderá ser reaproveitado em uma grande variedade de aplicações na indústria de alimentos.

A viabilidade econômica deste projeto pode ser observada em razão da agregação de valor sobre os produtos obtidos do soro, ou seja: Lactoglobulina: U\$/g 48,00, Lactitol: U\$/g 27,20 e  $\beta$ -Lactoalbumina: U\$/g 0,022.

Em conjunto aos processos de tratamento adsortivo das proteínas, a desmineralização do soro, realizada por troca iônica garante uma boa eficiência na diminuição dos íons cloretos favorecendo a eficiência do catalisador.

A obtenção do lactitol atualmente tem sido realizada principalmente com catalisadores de Níquel de Raney, porém o uso de diferentes catalisadores, em particular, os carbetos e nitretos de metais de transição também devem ser investigados, já que esses catalisadores apresentam importantes vantagens como baixo custo, métodos rápidos e simples de síntese, resistência ao envenenamento, são estáveis a elevadas temperaturas e possuem maior tolerância ao enxofre.

O estudo desses materiais em hidroprocessos tem crescido pelo fato de além das vantagens citadas acima, se caracterizam como catalisadores multifuncionais, podendo substituir os convencionais.

Os carbetos e nitretos de metais de transição foram identificados como catalisadores com potenciais catalíticos em vários tipos de reações de hidrotreatamento como hidrogenações, hidronitrogenação, hidrogenodessulfurização, hidrodeoxigenação, hidrometalização, hidrodesaromatização, etc., envolvendo alterações mínimas em sua estrutura. Essa pode ser considerada uma grande vantagem já que dependendo do tipo de processo a ser realizado, o tipo de catalisador e as condições de funcionamento, podem influenciar na seletividade dos produtos uma vez que muitas dessas reações podem ocorrer simultaneamente. Além disso, o precursor do carbeto e nitreto de molibdênio, o heptamolibdato de amônia, pode ser sintetizado a partir do elemento molibdênio, encontrado em minerais seja à base de sulfetos (molibdenita) ou na forma de óxidos (ilsemanita, povelita e ferrimolibdita) existentes no

Estado do Rio Grande do Norte, o que poderá reduzir os custos do processo quando comparado à síntese convencional utilizando precursores comerciais.

A preparação de carbetos e nitretos de metais de transição já é amplamente realizada no Laboratório de Termodinâmica e Reatores do Departamento de Engenharia Química da UFRN. O catalisador é produzido em reator de leito fixo em temperatura  $\leq 800$  °C com curto tempo de reação através da reação gás-sólido.

Não há relatos na literatura sobre uso do carbetos e nitreto de molibdênio no processo de hidrogenação catalítica da lactose e o presente trabalho é destinado a investigar esses materiais como alternativa aos catalisadores convencionais visando à obtenção de lactitol.

Em estudos realizados por SANTANA (2003) e CABRAL (2006), os processos de hidrogenação empregando catalisadores a base de níquel têm se mostrado instáveis uma vez que esse metal tem migrado, em algum percentual, da superfície do suporte para o meio aquoso, levando a perda de atividade do catalisador.

Ressalta-se que a interação metal – suporte, bem como as diferenças de propriedades físicas entre esses elementos é de fundamental importância para fornecer maior estabilidade no desempenho desses materiais catalíticos. Espera-se com o uso, no presente trabalho, de carbetos refratários no processo de hidrogenação de açúcares (em particular da lactose), venha despertar o uso desse material como catalisador/suporte permitindo maior sustentabilidade do metal na estrutura desses materiais.

Os capítulos apresentados a seguir mostram uma revisão bibliográfica e estado da arte relacionando aos aspectos teóricos, materiais e métodos utilizados nas diferentes etapas da tese, modelagem cinética da reação, resultados e discussões. Finalmente, serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

---

## **Capítulo 2**

### **Aspectos teóricos**

---



## 2. Aspectos teóricos

### 2.1. Soro de queijo

Na indústria de laticínios, o termo soro é usado para definir o líquido amarelo-esverdeado com sabor ligeiramente ácido ou doce e que permanece em solução após a precipitação das caseínas (formação de coalho) durante a fabricação do queijo ou produção de caseínas.

O soro de queijo representa 85 a 90% do leite e retém aproximadamente 5% de lactose e 1% de proteínas. Sua demanda bioquímica de oxigênio (DBO) varia de 30.000 a 50.000 mg/L caso fosse descartado diretamente em rios ou esgotos públicos fato que atualmente é proibido (SERPA, 2009).

No Estado do Rio Grande do Norte as indústrias produtoras de queijo são em grande parte artesanais e de pequeno porte e o reaproveitamento do soro ainda não é uma prática comum, sendo a maior parte incorporada às águas residuais dos laticínios gerando maiores custos de tratamento e/ou se tornando um poluente problemático quando o tratamento não é realizado adequadamente.

Devido ao alto custo de implantação de tratamentos biológicos para o efluente de laticínios, é aconselhável o emprego de todas as tecnologias viáveis e que se enquadrem na realidade sócio - econômica de cada região do país visando o reaproveitamento do soro de queijo, ou seja, possibilitando a transformação desses despejos em produtos comerciais, agregando valor e diminuindo seu efeito poluidor e/ou custo de tratamento.

A alta quantidade de água presente no soro de queijo inviabiliza economicamente sua desidratação e por ser perecível torna inviável seu armazenamento por tempos prolongados direcionando as pesquisas ao seu reaproveitamento principalmente em bebidas lácteas, produção de biogás, etanol, proteínas concentradas e produção de lactitol sendo este último um derivado da lactose.

A lactose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) é um açúcar presente no leite e seus derivados formados por dois carboidratos menores, chamados monossacarídeos, a glicose e a galactose, formando, portanto, um dissacarídeo. Tal nutriente pode ser reaproveitado como aditivo alimentar (em

formulações para crianças), utilização na indústria farmacêutica e como matéria prima para produção de derivados de lactose como o lactitol produzido a partir da hidrogenação catalítica da lactose.

Além da lactose, alta concentração de proteínas no soro de queijo sugere uma viabilidade econômica no seu aproveitamento, principalmente por ser um produto de alto valor agregado. O reaproveitamento das proteínas do soro é um tema já estudado por inúmeros pesquisadores do mundo inteiro, principalmente por sua excelente aplicação em complementos alimentares e na formulação de estabilizantes e outros aditivos químicos utilizados na indústria alimentícia. No grupo das técnicas de separação das proteínas do soro, destacam-se os processos por floculação, devido à alta seletividade para as proteínas e razoável eficiência global de remoção frente a processos mais avançados e de custos mais elevados.

No processo de floculação, é necessário o uso de agentes coagulantes, que são substâncias que desestabilizam o meio e fazem com que as proteínas se unam, formando agregados mais pesados que acabam por sedimentar. Dentre esses agentes são conhecidos diversos produtos inorgânicos, muitas vezes tóxicos, que exercem tal função. Como exemplo pode ser citado os coagulantes de alumínio (sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio, alumiato de sódio), coagulantes de ferro (sulfato férrico, cloreto férrico), cal hidratada e hidróxido de cálcio entre outros. No entanto, quando se objetiva o aproveitamento para alimentação, seja humana ou animal, o uso desses agentes é restrito e nesse caso é importante o uso de materiais orgânicos que não perturbem o fluxo normal da dieta dos seres que dele se utilizam. No grupo de agentes coagulantes que se enquadram nesse requisito, pode ser citado a quitosana, um material derivado da quitina, presente em carapaças de crustáceos e insetos, que nos últimos 20 anos vem ganhando um papel economicamente importante na área medicinal/farmacêutica e alimentícia, além de outras funções que desempenha.

## **2.2. Hidrogenação catalítica**

Como uma das alternativa de reaproveitamento do soro de queijo, pode ser citado à hidrogenação catalítica visando a produção de lactitol. A reação de hidrogenação é aplicada em várias áreas da indústria química produzindo muitos produtos alimentícios conhecidos como margarinas e adoçantes. Os catalisadores usualmente empregados em reações de

hidrogenação utilizam como fase metálica Ni, Pd, Pt, Rh e Ru suportados em vários materiais como carvão ativado, alumina, sílica e diferentes tipos zeolíticos (SALMI et al., 2004).

A hidrogenação ocorre segundo um processo trifásico, onde o substrato a ser hidrogenado, reage com o gás hidrogênio na presença de um catalisador metálico na forma de partículas finamente divididas. O processo de adsorção torna o sistema heterogêneo susceptível a um grande número de variáveis fáceis e outras dificilmente controláveis.

Através da hidrogenação catalítica de sacarídeos é possível a produção de polióis também conhecidos como alcoóis polihídricos. Tal reação promove a substituição de aldeídos e cetona (grupo carbonila) por grupos hidroxila. Em razão da falta do grupo carbonila, os polióis são também conhecidos como “açúcares-álcoois”, não participando de reações de escurecimento (reação de Maillard) e conferem em média de 1 a 2,5 kcal/g (FADINI et al. 2005).

A hidrogenação catalítica de monossacarídeos conduz aos polióis correspondentes que são de grande importância na indústria alimentícia, indústria de cosméticos e farmacêutica. Como exemplos podem ser citados o lactitol, sorbitol, manitol e xilitol derivados dos carboidratos lactose, glicose, frutose e xilose respectivamente.

### **2.2.1. Lactitol**

O lactitol apresenta uma cor clara e sabor doce e sua obtenção através da hidrogenação catalítica ocorre em geral em reator trifásico na presença de hidrogênio gasoso e catalisadores metálicos. O esquema de hidrogenação da lactose é apresentado na Figura 2.1.

No soro de queijo, como visto anteriormente, permanece uma considerável concentração de lactose. Os derivados deste dissacarídeo, como o lactitol, são ingredientes que encontram um mercado promissor para suprir as necessidades da indústria de alimentos atual, sobretudo com a emergente tendência de alimentos funcionais.

O lactitol (4-0- $\beta$ -D-galactopiranosil-D-glicitol) foi descoberto em 1920 e seu primeiro uso em alimentos foi na década de 80. Devido a sua estabilidade, solubilidade e não higroscopicidade e gosto similar ao da sacarose, ele pode ser usado em variados tipos de alimentos como chicletes, biscoitos, bolos, produtos forneados, derivados do leite, etc. (TIMMERMANS, 1997).

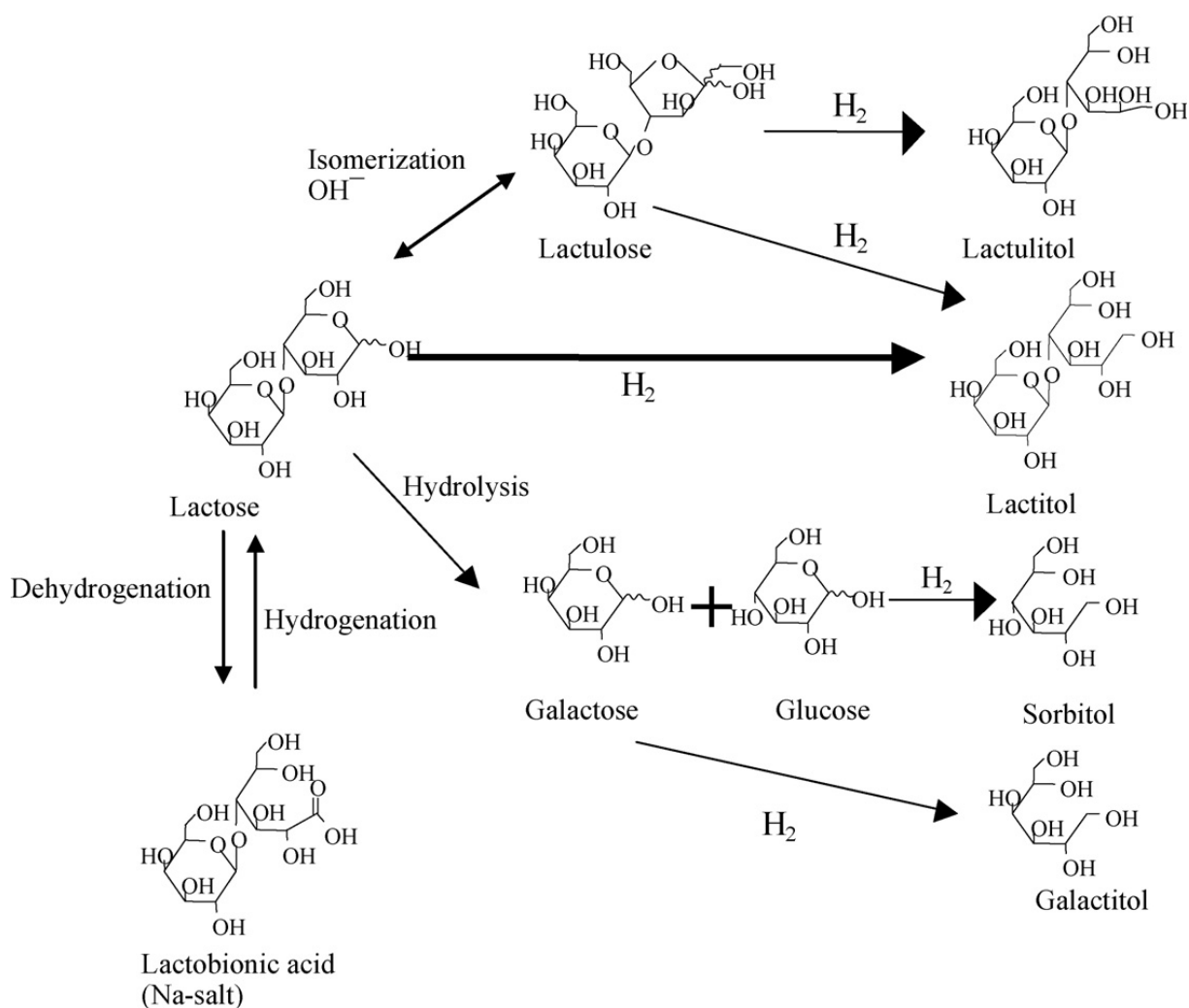


Figura 2.1: Esquema de hidrogenação da lactose em solução aquosa (KUUSISTO et al., 2008)

O lactitol tem ainda várias aplicações clínicas, por exemplo, como substituto dos açúcares na dieta de diabéticos já que seu metabolismo não ocorre por vias dependentes de insulina e também para obesos devido ao seu baixo valor calórico. Além disso, é considerado um adoçante não cariogênico por não ser metabolizado pelas bactérias orais que através da quebra dos açúcares liberam ácidos corrosivos ao esmalte dos dentes.

A literatura também registra benefícios do lactitol no balanço da microbiota intestinal. Foi verificado que a produção dos ácidos láctico e acético reduz o pH intestinal, o qual restringe e/ou impede o crescimento de vários patógenos potenciais e bactérias putrefativas (SHAH, 2001). As pesquisas científicas têm comprovado que a lactulose e o lactitol contribuem para o aumento da população de bactérias benéficas no intestino em detrimento das putrefativas ou outras bactérias e, no estudo feito por PLAYNE et al. (2003) com humanos, a ingestão de lactitol (20g/dia) resultou no aumento de bifidobactérias ativas no cólon.

O lactitol também vem sendo empregado no tratamento de encefalopatia hepática sendo capaz de reduzir os níveis de amônia no sangue como comprovado no estudo conduzido com pacientes cirróticos (MASINI et al.,1999).

### **2.2.2. Catalisadores de hidrogenação**

A maioria das reações de hidrotreamento emprega catalisadores com a função de capacitar o hidrogênio gasoso a combinar com o reagente de modo que possa adicionar-se em sua estrutura molecular. Para isto, o objetivo principal do catalisador será conseguir que essa combinação seja efetiva tão rapidamente quanto possível sem que o mesmo se consuma durante o processo.

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação. A superfície dos catalisadores não é uniforme e as reações ocorrem em locais específicos da superfície, os centros ativos. No interior dos grãos deve-se facilitar o acesso dos reagentes aos centros ativos localizados na superfície dos poros podendo ser utilizado para isso a diminuição do diâmetro dos grãos e aumento da porosidade. Já no exterior dos grãos, deve-se minimizar as diferenças de concentração resultantes da transferência de massa entre a fase fluida e a superfície exterior. Quanto a reação catalítica, esta envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos.

A adição de hidrogênio aos grupos insaturados dos carboidratos pode ser feita com catalisadores homogêneos ou heterogêneos cuja preparação envolve fenômenos físicos, químicos que dependem de uma série de variáveis participantes do processo desde a matéria prima até a confecção final, incluindo seu uso no reator catalítico.

Um dos grandes problemas é a reprodutibilidade dos dados, causada pela superfície do catalisador, isto está associado a fatores como grau de limpeza, estado de redução da superfície, intensidade de exposição de certos planos cristalográficos, distribuição do tamanho da superfície e defeitos de superfície. Para os catalisadores suportados, a eficiência do desempenho também está associada à natureza e a quantidade do metal e/ou o tipo de suporte utilizado.

Nos catalisadores suportados, chama-se suporte de catalisador o material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada. A fase ativa é o metal, óxido ou qualquer outro componente que apresenta atividade catalítica para auxiliar ou favorecer as reações de estudo. Em tais catalisadores a fase ativa é disposta na superfície do suporte por técnicas que podem controlar a sua respectiva dispersão.

O suporte disponibiliza uma maior área para que uma vez que se aplique uma das técnicas de dispersão da fase ativa, esta seja muito bem distribuída na superfície do suporte. Os suportes mais freqüentes utilizados industrialmente são a sílica, alumina e o carvão ativado. Dentre estes são usados mais freqüentemente os óxidos de alumina e sílica na formulação de catalisadores metálicos ativos. Concorrendo com estes usos a utilização de carvões ativados como suporte catalítico tem sido sugerido em trabalhos recentes por apresentarem excelente capacidade de adsorção e possuírem estrutura microporosa segundo seus precursores. Dentre as vantagens mais importantes que recomendam o carvão ativado como suporte pode ser citado suas propriedades texturais (elevada área específica e distribuição porosa) e propriedades químicas de superfície (tipos de grupos funcionais e natureza da interação metal/suporte).

O carvão ativado apresenta ainda a facilidade de modificação de acordo com a necessidade de sua aplicação, tanto na sua estrutura porosa, como na natureza química da sua superfície onde se situam sítios ativos adsorptivos e/ou reativos, relacionadas à sua atividade e a capacidade de dispersão do metal. A sua estabilidade tanto em meio ácido como básico é favorável a sua utilização em diversos tipos de reação.

Além das vantagens físicas, o carvão ativado pode ser obtido através da reciclagem de resíduos como cascas dos frutos do coqueiro, sendo um ele tecnologicamente limpo para o aproveitamento desse material.

### **2.2.3. Carbetos e nitretos de materiais de transição como catalisadores**

Catalisadores de níquel vêm sendo investigados há varias décadas nas reações de hidrogenação catalítica de carboidratos, entretanto, a busca por materiais com melhores propriedades catalíticas tem aumentado os esforços para desenvolver novos catalisadores que possam ser utilizados com sucesso em hidroprocessos. Os carbetos de metais de transição

foram identificados como potenciais catalisadores para tais aplicações uma vez que são capazes de adsorver, ativar e transferir o hidrogênio da superfície para as moléculas reagentes preenchendo o requisito essencial para serem catalisadores ativos em hidroprocessos.

Os carbetos de metais de transição são compostos intersticiais, nos quais átomos de carbono ocupam os vazios de uma rede constituída pelos átomos do metal de transição. Tais catalisadores têm, sobre os catalisadores de metal nobre, a vantagem potencial de custo inferior, maior tolerância ao enxofre e estabilidade térmica. Tais materiais podem ser usados em aplicações que envolvem condições severas de pressão e temperatura e possuem outras vantagens como alta dureza ( $> 2000$  kgf/cm), alta força de tensão ( $>300$  Gpa), alto ponto de fusão ( $> 3300$  K), são resistentes a corrosão e possuem propriedades físicas características tanto de metais como de materiais cerâmicos. Demonstrando, portanto, importantes características que podem colocá-los como uma nova geração de catalisadores capazes de acelerar reações para gerar produtos químicos e combustíveis.

O interesse em suas aplicações na catálise heterogênea data do início da década de 70, quando o grupo de Michel Boudart, na Universidade de Stanford, descobriu que o carbeto de tungstênio, WC, era ativo para a isomerização do 2,2 dimetilpropano na presença de hidrogênio, uma reação que se sabia ser catalisada apenas pela platina e pelo irídio no estado metálico (LEVY e BOUDART, 1973). Desde então, tornou-se claro que os carbetos de metais de transição, especialmente os de molibdênio e de tungstênio, têm propriedades catalíticas similares às dos metais nobres do grupo VIII da tabela periódica, em diversas reações de interesse para o refino do petróleo, tais como as de hidrogenação, isomerização e hidrogenólise de hidrocarbonetos. Verificou-se, também, que eles são ativos em reações de remoção de heteroátomos, como a hidrodessulfurização - HDS e a hidronitrogenação – HDN, sendo estas reações importantes no hidrotreatamento de produtos do petróleo (LEE e BOUDART, 1985; LI et al., 1999).

A partir desses estudos, tem aumentado o interesse pelos carbetos metálicos como alternativa barata aos catalisadores com metais nobres. Entre os carbetos de metais de transição, os de molibdênio tem sido um dos mais atrativos em reações de hidrogenação, hidrogenitrogenação e reações de reforma de hidrocarbonetos (LIU et al. 2008).

Os resultados promissores da atividade catalítica do WC conduziram a estudos onde se procurou investigar a semelhança de comportamento desses materiais com catalisadores de platina (Pt) ou irídio (Ir), visto que a reação de isomerização ocorre somente sobre estes

materiais e o tungstênio (W) metálico é inativo em reações envolvendo hidrocarbonetos. Desta forma seria possível, em princípio, substituir catalisadores de Pt e Ir por carbetos de outros elementos de transição, de baixo custo e menos escassos. No entanto, esta substituição tinha como limitação a baixa área específica ( $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) obtida pelos métodos que eram utilizados na preparação dos carbetos.

Um notável adiantamento foi alcançado quando estes compostos foram sintetizados pela redução à temperatura programada (RTP), um método que gera nos carbetos uma maior área superficial.

A técnica de redução a temperatura programada utilizada na preparação dos catalisadores sólidos a base de carbetos e nitretos diz respeito à reação de decomposição de precursores óxidos. No método de síntese por RTP, o tratamento provoca a reestruturação e redução do material expondo a fase ativa. O precursor é submetido a um fluxo de gás redutor-carbonetador (ou nitretador para o caso dos nitretos) enquanto ocorre o aumento de temperatura de maneira uniforme.

Embora o método RTP tenha sido capaz de produzir materiais com melhor qualidade, as propriedades catalíticas dos carbetos e nitretos dependem fortemente da estrutura superficial e composição do material que estão relacionados aos métodos de síntese. As propriedades também podem variar de um laboratório para outro como a natureza do gás de alimentação, a proporção entre o reator e o volume da amostra, razão de aquecimento, a temperatura final de síntese bem como o tempo de isoterma ( $T_{\text{final}}$ ).

Os carbetos de metais de transição têm, sobre os catalisadores de metal nobre, a vantagem potencial de custo inferior e maior tolerância a enxofre. Porém, a utilidade desses materiais como catalisadores ainda estão em estudo e os métodos de síntese assim como o tipo de suporte são variáveis a serem estudadas a fim de melhorar a eficiência do processo de hidrotratamento.

Os carbetos e nitretos de metais de transição possuem estrutura simples, contendo átomos não metálicos inseridos em seus interstícios. Uma característica importante destes materiais é a interação metal não-metal e a geometria dos sítios intersticiais. Nestes compostos (Figura 2.2), o átomo metálico forma uma estrutura do tipo cúbica de face centrada (FCC), hexagonal compacta (HCP) ou hexagonal simples (HEX) e os átomos não metálicos



difundem-se nos sítios intersticiais, que geralmente são octaédricos em FCC e HCP e trigonal prismático em HEX (SANTOS, 1998).

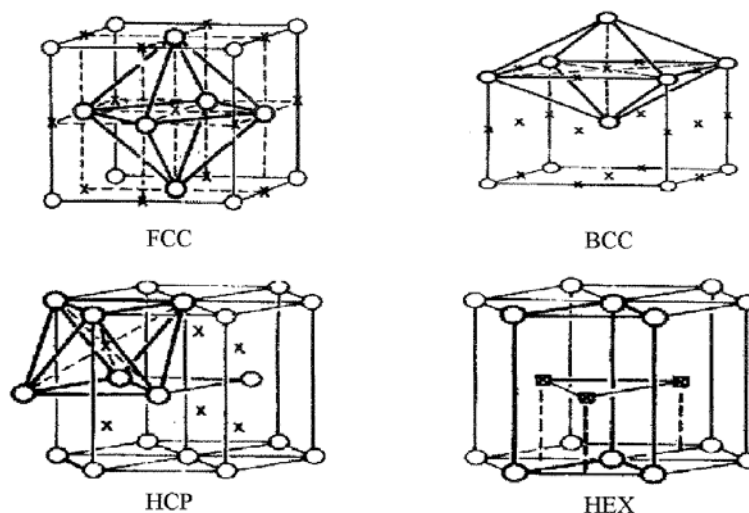


Figura 2.2: Sítios intersticiais em estruturas FCC, BCC, HCP e HEX (x e ■) (SANTOS, 1998)

Os fatores geométricos e cristalinos determinam a estrutura cristalina de um composto. O fator geométrico baseia-se na regra de Hagg (HAGG, 1931) apud SANTOS (1998) onde a estrutura simples se forma quando a razão  $r_x/r_m$  é menor que 0,59, sendo  $r_x$  o raio do não-metal e  $r_m$  o raio do metal. O fator eletrônico depende da natureza das ligações entre o metal e o elemento não metálico.

Segundo FURIMSKY (2003), a estrutura superficial e composição química determina a atividade catalítica dos carbetos e nitretos metálicos. Neste contexto, as condições aplicadas durante a preparação são fundamentais. Deve-se notar na preparação condições como taxa de aquecimento, temperatura, duração da carburação/nitretação, razão entre os gases envolvidos na síntese e fonte de metais.

CHOI et al. (2000) relataram que o grau de carburação influenciou na densidade de sítios ativos na superfície de  $\text{Mo}_2\text{C}$ , além disso, o montante de um hidrocarboneto na mistura com  $\text{H}_2$  é outro fator que influencia a estrutura do carbeto.

FURIMSKY (2003) também discutiu o mecanismo de adsorção/ativação do hidrogênio nos catalisadores em reações de hidroprocessos. Nesse estudo foi citado que a disponibilidade de hidrogênio na superfície ativa do catalisador é o requisito essencial para ocorrer à reação em todo hidroprocesso. Um sólido a ser cataliticamente ativo deve ser capaz de adsorver  $\text{H}_2$  gasoso, dissociando o hidrogênio adsorvido e transferi-lo para as moléculas

reagentes. Uma distinção deve ser feita entre a quantidade total de hidrogênio adsorvido e o montante do hidrogênio ativo que é menor ou igual à quantidade total de hidrogênio adsorvido. Além disso, a adsorção e ativação do hidrogênio devem ser mais rápidas que a adsorção da molécula reagente. Caso contrário, o processo de ativação pode ser dificultado pela molécula reagente adsorvida na superfície. Os produtos resultantes também devem ser desorvidos rapidamente. Isto garante que o sítio fique disponível para outro ciclo adsorção – transferência – desorção. O catalisador permanece ativo, se esse ciclo puder ser repetido em uma taxa suficiente para um período de tempo prolongado.

#### **2.2.4. Influência dos íons cloretos e proteínas na hidrogenação catalítica da lactose**

SANTANA (2003) e JERÔNIMO (2003) registraram em seus estudos a importância de se considerar a influência das proteínas e íons cloretos em processos de hidrogenação catalítica com catalisadores metálicos.

Segundo esses autores as proteínas e os íons cloretos apresentam uma ação inibidora junto aos catalisadores metálicos, competindo de forma direta com os sítios ativos aptos a catalisarem a reação, ou seja, envenenando o catalisador.

Nos estudos de SANTANA (2003) foi citado métodos de remoção de proteínas por precipitação térmica, por ultrafiltração utilizando membranas e por adsorção. No processo de precipitação térmica, a recuperação de proteínas do soro envolve o processo de desnaturação durante o aquecimento e a agregação das proteínas após a acidificação do meio. Entretanto, a desnaturação/agregação das proteínas origina produtos poucos solúveis e sua aplicação posterior como aditivo na indústria alimentar torna-se fortemente limitada (MALCATA, 1999).

No processo de remoção de proteínas por ultrafiltração, a porosidade das membranas são maiores, por isso retém somente moléculas de elevado tamanho molecular (exemplo: proteínas e colóides), que geram pressões osmóticas menores. Neste processo as moléculas do soluto de menor tamanho são arrastadas livremente pela água através da membrana. Como principais vantagens deste método pode ser citado a não necessidade de aquecimento, levando a perdas sensoriais e de valor nutritivo mínimas, em especial com as substâncias voláteis. Além disso, não exige mudança de fase e permite menor consumo de energia. Como principal

desvantagem pode ser citada a diminuição do fluxo de permeação e o aumento da rejeição de todos os componentes como consequência do acúmulo de depósitos na superfície das membranas durante o processamento (SANTANA, 2003).

A remoção das proteínas em meio líquido também pode ser realizada por adsorção. Neste processo, explora-se a habilidade que certos sólidos apresentam em concentrar preferencialmente substâncias específicas em sua superfície. Como exemplo de sólido adsorvente pode ser citada a hidroxiapatita, entretanto, o processo é complexo e de difícil previsão quanto ao desempenho na separação de proteínas (VOGT, 1997 apud SANTANA, 2003).

GUIDINI et al. (1983) Levaram a quase 100% de conversão de lactose em lactitol hidrogenando um soro permeado desmineralizado na temperatura de 120°C a 98 atm, durante 5 horas.

JERÔNIMO (2003) também estudou a hidrogenação catalítica da lactose, presente em soro de queijo e a influência dos contaminantes residuais na conversão da lactose em lactitol. Nesse estudo, foi adicionado na solução de lactose comercial uma quantidade de  $\text{CaCl}_2$  na concentração de 1615 mg de cloreto/L. Tal concentração de cloreto correspondia ao teor desse elemento existente no soro bruto. O autor verificou uma diminuição na formação de lactitol de mais de 50%. Este comportamento foi a princípio, atribuído à ação inibitória da alta concentração de íons cloretos que exercem uma ação competitiva com os sítios ativos aptos a catalisarem a reação, envenenando o catalisador e levando a perda da atividade catalítica. Nesse mesmo estudo foi sugerido o uso de técnicas de troca iônica e demais técnicas de dessalinização como alternativas cabíveis ao processo.

Nos estudos de JERÔNIMO também foi realizada a hidrogenação catalítica com soro bruto após adsorção de proteínas com quitosana comercial e soluções de lactose comercial. Os resultados mostraram um aumento de mais de 50% para o meio reacional isento de proteínas.

## 2.3. Polímeros quitinosos

### 2.3.1. Quitina

Quitina e quitosana são polímeros atóxicos, biodegradáveis, bio-compatíveis e produzidos por fontes naturais renováveis, cujas propriedades vêm sendo exploradas em aplicações industriais e tecnológicas.

A matéria prima para obtenção da quitosana é a quitina, um polissacarídeo estrutural, sendo o principal constituinte do exoesqueleto de crustáceos e artrópodes e da parede celular de alguns fungos. Depois da celulose, a quitina é o material renovável mais abundante na natureza e quimicamente é um biopolímero  $\beta$  (1,4) – N – acetil – D - glucosamina formado por um encadeamento linear insolúvel de 2.000 a 3.000 moléculas.

As fontes comerciais e tradicionais de quitina são a casca do siri, camarão e lagosta que são subprodutos das indústrias de beneficiamento de pescados. As indústrias de processamento de tais crustáceos geram, na etapa de descasque, enormes volumes de resíduos sólidos cuja disposição final tem se tornado um grande desafio. Aproximadamente 75% do peso total de crustáceos e frutos do mar são considerados resíduos, enquanto 20-58% do peso seco é representado pela quitina, dependendo das condições de processamento (GRIGOLON, 2001). Este resíduo é em geral clandestinamente enterrado ou jogado no mar ou em rios causando problemas ambientais principalmente em países com grande produção de crustáceos onde não há rigor na fiscalização ambiental.

Segundo dados de organismos ligados à produção de carnes de crustáceos, são desperdiçados por ano toneladas de material de alto valor agregado, que poderia ser evitado pelo beneficiamento racional deste rejeito.

A quitina pode ser separada de outros componentes da carapaça dos crustáceos por um processo químico que envolve as etapas de desmineralização e desproteínização das carapaças com soluções diluídas de HCl e NaOH, seguida de descoloração com  $\text{KMnO}_4$  e ácido oxálico. As suas propriedades incluem:

- Sensibilidade e facilidade de ser hidrolisada por ácidos;
- poderoso agente sequestrante de metais necessitando de lavagem com água deionizada por um longo período.

- susceptível à formação de compostos N-cloro. Por isso, o branqueamento com peróxido é preferível ao cloro;
- sensibilidade ao calor e mesmo a 50 °C pode desnaturar com o tempo.

Esse biopolímero isolado da cascas desses crustáceos pode ser utilizado em diversos processos, dentre eles a obtenção da quitosana. O restante dos resíduos sólidos das cascas é segregado, podendo ser mais facilmente degradado ou reaproveitado.

### 2.3.2. Quitosana

A quitosana, polímero natural, usado neste trabalho para coagular e flocular as proteínas do soro do queijo, já tem sido extensivamente usada para recuperação de biomassa de resíduos de processamento de alimentos. Ela já é por si mesma o reaproveitamento de um subproduto, já que é um polímero natural fabricado a partir da quitina presente em resíduos de processamento de crustáceos.

A quitosana, um biopolímero do tipo polissacarídeo é o produto da desacetilação da quitina. Possui uma estrutura molecular quimicamente similar à fibra vegetal chamada celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. Grupos hidroxil ( $\text{OH}^-$ ) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) para a quitosana. A produção através da quitina ocorre a partir de tratamento químico por hidrólise alcalina e também pela ação de enzimas que promovem a desacetilação de quitinas, as quitinas desacetilases.

A quitosana é solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, com a protonação (adição de prótons) do grupo amino ( $\text{NH}_3^+$ ), que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais. Em soluções ácidas a quitosana comporta-se como um polieletrólito interage fortemente com proteínas e polissacarídeos aniônicos devido à alta densidade dos grupos aminados presentes no polímero (GRIGOLON, 2001).

A Figura 2.3 mostra a comparação das estruturas moleculares da celulose e da quitosana, onde os grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) para a quitosana.

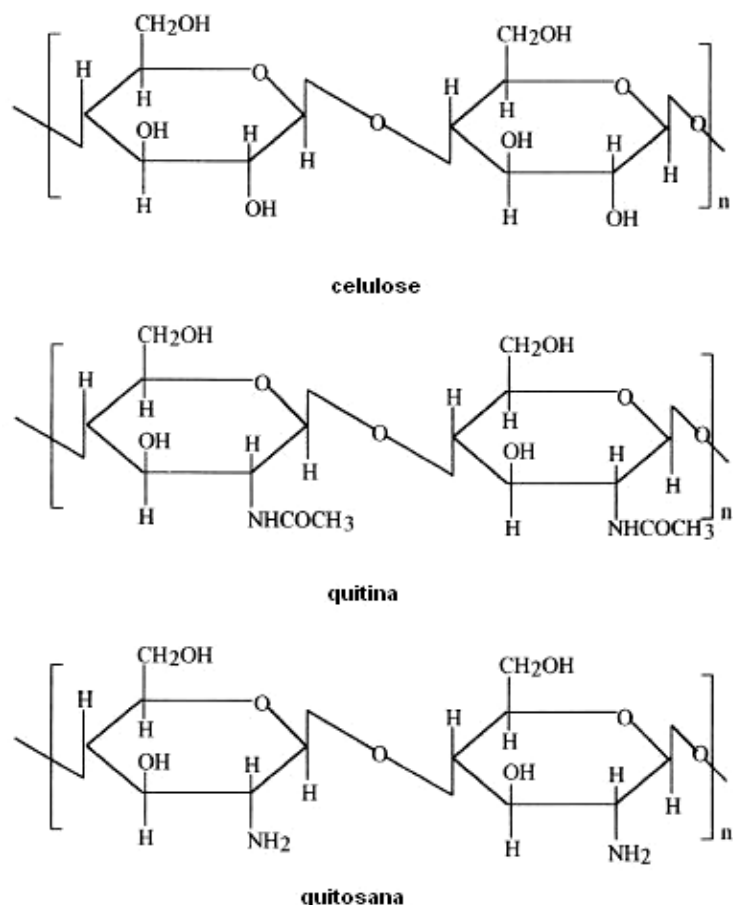


Figura 2.3: Comparação das estruturas moleculares da celulose e da quitosana (AZEVEDO et al., 2007)

Do ponto de vista econômico, as propriedades aglutinantes deste polímero e sua natureza biomolecular o tornam apto a ser utilizado nas indústrias de alimentos. Em aplicações no campo de recuperação de proteínas existindo, nesse caso, estudos preliminares que indicam uma taxa de recuperação em torno de 88%.

Já do ponto de vista ambiental, as carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitadas pela indústria pesqueira, que em muitos casos as consideram poluentes, e sendo a quitosana um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo em locais onde é gerado ou estocado.

Segundo VOGELLAR (1996) em processos de hidrogenação catalítica de soro de queijo, a utilização da quitosana na coagulação/ floculação de proteínas do soro, não somente pode recuperar as proteínas, mas também obter um fracionamento do material protéico/lactose. O seu uso permite que todo o soro possa ser reaproveitado e, por ser um polímero com caráter policatiônico de origem natural e já aprovado pela FDA (Food Drug

Administration) para consumo na dieta alimentar, a quitosana produz um lodo nobre que pode ser usado em produtos alimentícios e/ou na ração animal.

A principal utilização comercial da quitosana está relacionada aplicação em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias alimentícias (laticínios, frigorífico aves, beneficiamento de pescado, processamento de ovos) e na recuperação de proteína. Outra aplicação da quitosana é a remoção de metais pesados, ácidos e corantes em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

## 2.4. Resinas de troca iônica

Resinas de troca iônica são polímeros sintéticos porosos e insolúveis na forma de pequenas partículas especialmente preparadas para capturar íons indesejáveis, como o cloreto, por exemplo, nessa pesquisa, substituindo por outros que não cause problemas.

Os trocadores iônicos podem ser de origem naturais, tais como as zeólitas que são silicatos de alumínio, ou artificiais chamadas resinas artificiais constituída pela parte estrutural e o copolímero com matriz suporte para ativação do grupo funcional. Exemplo: resinas de estireno e divinilbenzeno e parte funcional: grupo íon ativo sulfônico e amins terciárias.

As resinas tem a grande vantagem de não levar riscos a saúde no processo de tratamento de água potável e suas aplicações são principalmente em industrias farmacêuticas e de cosméticos, processamento de alimentos, águas industriais, água pura (deionizada) e tratamento de água poluída com íons contaminantes.

O processo para a troca iônica consiste em passar o líquido eluído através de um leito dessas partículas, quando então os cátions e ânions presentes no meio líquido vão se deslocando e substituindo gradativamente os íons hidrogênio e hidroxila ativo nas resinas, até saturá-las, ou seja, até que não haja mais íons  $H^+$  ou  $OH^-$  para serem permutados. Quando a resina atinge a exaustão, ela deve ser regenerada através de tratamento químico, de modo a recuperar sua capacidade de troca iônica. O processo de regeneração é o inverso da operação anterior, isto é, promove a substituição dos cátions e ânions seqüestrados durante a operação normal por íons  $H^+$  ou  $OH^-$ , respectivamente.

O sólido (trocaador de íon) deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, para que os íons e moléculas da solução possam mover-se para dentro e para fora da estrutura. A Figura 2.4 mostra a estrutura superficial e interna de uma resina aniônica com estrutura macroporosa de poliestireno.

Nas estruturas poliméricas estão presentes ligações cruzadas (reticulações) que são responsáveis pela rigidez do polímero, mantendo ligada uma cadeia do polímero e suas vizinhanças e os grupos de troca iônica que são suportados pela estrutura polimérica.

Quando os grãos da resina sólida são submersos em água ocorre à formação de uma estrutura gelificada e também um processo de inchamento limitado pela reticulação das ligações cruzadas.

As propriedades físicas das resinas de troca iônica são determinadas na maioria, pela densidade de ligações cruzadas que são especificadas pela porcentagem do agente de reticulação na mistura polimerizada chamado de divinilbenzeno. As funções desse agente é soldar as cadeias de poliestireno umas as outras e impedir o inchamento indefinido e a dispersão das cadeias, permitindo que a estrutura resultante torne-se um grande reticulado esponjoso com seus cátions ou ânions ativos firmemente ancorados à estrutura polimérica (MARTON, 2005).

Desta forma, pode-se definir uma resina trocadora de cátions como um polímero reticulado, de alto peso molecular contendo grupos sulfônicos, carboxílicos e outros, como parte integrante da resina e um número equivalente de cátions enquanto que uma resina trocadora de ânions é também um polímero reticulado de alto peso molecular, porém contendo grupos amina como parte integral da rede do polímero e um número equivalente de ânions, como os íons cloreto, hidroxila e outros (VOGEL, 1992).



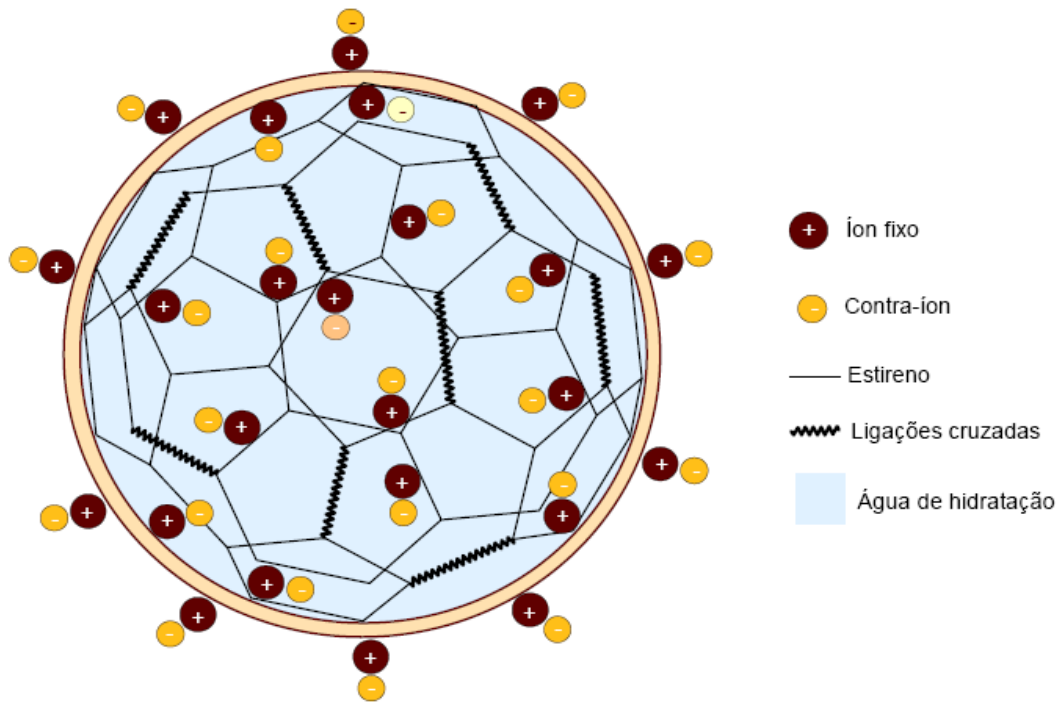


Figura 2.4: Estrutura superficial e interna de uma resina aniônica (MARTON, 2005)

VOGEL (1992) registrou em seus estudos as exigências necessárias que deverão ser atendidas pela resina:

- A resina deverá ser suficientemente reticulada para que sua solubilidade seja desprezível;
- Fácil absorção de água para permitir a difusão dos íons através da estrutura com velocidade finita e trabalhável;
- Número de trocadores de íons acessíveis e quimicamente estáveis;
- Após o inchamento, a resina deverá ficar mais densa que a água.

A troca iônica pode ser descrita como uma reação, onde um substrato sólido possui grupos funcionais carregados, neutralizados por íons de carga oposta, que podem ser substituídos por outros íons. Esse processo de equilíbrio pode ser representado conforme abaixo:



Onde  $A^+$  e  $B^+$  são íons monovalentes e  $R^-$  = trocador ou resina

As reações de troca iônica são estequiométricas, reversíveis e possíveis com qualquer composto ionizável. A natureza reversível da reação permite o repetido uso de resinas desde que elas não sofram mudanças substanciais da estrutura e a velocidade da reação depende da seletividade da resina (MARTON, 2005).

A seletividade das resinas é uma característica dependente da valência, tamanho do íon trocado e natureza do íon não trocado, forma iônica e entrecruzamento da resina, tipo de grupo funcional e força iônica total da solução. A capacidade de troca máxima das resinas é outro fator importante no processo de troca iônica e varia segundo as características das resinas, relacionando o tamanho dos poros e a área superficial com as características das soluções a serem tratadas (densidade e viscosidade). Além disso, os canais preferenciais que podem formar-se no leito das partículas devido ao fluxo de alimentação empregado, obstruções e ineficiência da regeneração também podem influenciar no limite de saturação da resina.

---

## **Capítulo 3**

### **Estado da arte**

---

## 3. Estado da arte

### 3.1. Hidrogenação catalítica

Estudo da conversão catalítica de sacarídeos tendo em vista suas transformações são realizadas há bastante tempo, observando-se a influencia de fatores tais como temperatura, pressão, tipo de catalisador, meio reacional, pH, etc. Abaixo são citados alguns experimentos de hidrogenação catalítica de carboidratos e conclusões e/ou observações obtidas a partir desses experimentos.

AKHER et al. (1974) apud. FERNANDES (2001) procuraram quantificar os fatores que influenciavam a evolução da hidrogenação catalítica da glicose. Os autores observaram a natureza e a concentração do catalisador, concentração inicial da glicose, pressão, temperatura, promotores do catalisador e solventes. As experiências foram realizadas a temperatura de 100°C, 130°C e 170°C sob pressões parciais de hidrogênio de 20 atm, 40 atm, 60 atm e 80 atm e em presença de catalisadores do tipo Níquel de Raney e cromita. Nesse estudo foi verificado que a taxa de hidrogenação aumentou em função da pressão, do pH e dos promotores.

Em reações de hidrogenação da glicose realizadas a 130 °C e 60 atm para diferentes valores de pH (8 e 9,1), AKHER et al. (1974) observaram que o tempo requerido para completar a hidrogenação diminuiu a metade em meio básico. Em pH igual a 8 nenhum produto exceto o sorbitol foi formado, enquanto que em pH 9,1 traços de manitol foram detectados. A atividade do catalisador foi melhorada pela adição de promotores, sendo o CaSO<sub>4</sub> considerado o melhor. A velocidade de reação em meio alcoólico (70% etanol) foi mais rápida que em solução aquosa, com taxa de hidrogenação de 92% após três horas de reação, a 100 °C e pressão de 68 atm.

SAIJONMAA et al. (1978) relataram a ocorrência de reações de epimerização e hidrólise da lactose apenas em condições severas, superiores a 130 °C e 90 atm. Nestas condições ocorreram também hidrogenações dos produtos da epimerização e hidrólise, produzindo lactulitol, dulcitol e sorbitol.

KOIVISTOINEU e HYVONEN (1980) determinaram que a hidrogenação catalítica da lactose utilizando Níquel de Raney foi satisfatória quando a solução de lactose era 30% em

peso. Acima disso, surgem problemas de viscosidade devido a menor eficiência na agitação, causando queda na produção do hidrogenado. O aumento da temperatura e da pressão, que poderiam amenizar este problema, deslocou o sistema para reações de epimerização, hidrólise da lactose e hidrogenação dos hidrolisados.

BIZHANOV e DORZDOVA (1982) pesquisaram os efeitos do solvente na atividade e seletividade do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação da glicose. Em seus estudos, os autores utilizaram meio fracamente alcalino, aquoso e etanólico. Os resultados obtidos mostraram que a ativação do hidrogênio em meio alcoólico ocorre facilmente e que a reação envolve hidrogênio adsorvido atômico. Já em meio aquoso, a glicose foi reduzida pelo hidrogênio molecular. Os autores verificaram ainda que o solvente e a composição afetam não somente a velocidade da reação mas também a seletividade.

GUIDINI et al. (1983) realizaram a otimização das variáveis temperatura, pressão de hidrogênio, tempo, concentração de lactose da solução aquosa e quantidade de catalisador do processo de hidrogenação da lactose para, posteriormente, realizarem a reação com o soro permeado. Foi observado que condições ótimas do processo ocorreram a 120 °C, 98,7 atm, 30% em peso de lactose, razão % lactose/catalisador de 3,7; pH 7 e tempo de reação de 5 horas que aplicadas ao soro permeado resultaram em produtos da hidrólise e epimerização, havendo baixa produção de polióis. Após efetuar a remoção dos sais por troca iônica no soro permeado, GUIDINI et al. (1983) conduziram a conversão total da lactose em lactitol nas condições ótimas do processo. Constataram também a influência do catalisador na hidrólise da lactose, submetendo a solução aquosa nas condições ótimas do processo na ausência de catalisador e hidrogênio, não obtendo os produtos da hidrólise e epimerização.

PHILIPPS et al. (1986) utilizaram catalisador de níquel suportado em carvão ativado, para hidrogenação de mistura com fortes proporções de glicose e quantidades inferiores de frutose. Como principais produtos obtiveram o sorbitol e o manitol, nas pressões de 22 e 35 atm com temperatura 90 e 142 °C, variando o tempo de reação de 0 a 5 horas.

WILSON (2000) patenteou um processo de hidrogenação de xarope de lactose e glicose combinados, sendo 30% a concentração mínima em peso de lactose, produzindo xarope e lactitol. Em termos de matéria seca, o percentual da lactose aplicado estava entre 30% e 90%, pressões entre 29,6 atm e 59,2 atm, temperaturas entre 100 e 150 °C, mantendo o pH constante durante o processo, sempre abaixo de 9,0. Surpreendentemente, usando xarope de lactose foi possível a utilização de concentrações iniciais de lactose em peso acima de 30%

e de sólidos totais até 50% sem haver aumento da viscosidade e prejuízo na produção de polióis mais concentrados, reduzindo custos de processo e transporte, além de eliminar a etapa de cristalização do lactitol. Após a reação, o xarope de lactitol foi filtrado para remover o catalisador pulverizado de Níquel de Raney, sendo em seguida desmineralizado por resinas catiônicas e aniônicas. A conversão de lactose e lactitol foi quase total, apresentando apenas traços de epímeros e polióis provenientes da hidrólise da lactose, porém a glicose presente gera quantidades consideráveis de sorbitol, maltitol e maltotritol.

JERÔNIMO (2003) avaliou as condições operacionais para a reação de hidrogenação catalítica de soluções de lactose comercial utilizando catalisador Ni/Carvão ativo, temperatura 80 a 120°C, pressão 34 a 68 atm, massa do catalisador de 5 e 7g e percentual de níquel no suporte de 8 e 18%. Os efeitos evidenciados apresentaram uma tendência positiva ao aumento na velocidade da reação com o aumento da pressão, da temperatura e a redução dessa variável com o aumento da massa de catalisador. A conversão em lactitol ou a taxa de consumo da lactose aumentaram claramente com o aumento da temperatura da reação. Quanto à proporção de níquel no suporte e o aumento da massa do catalisador, não foi observado influência na conversão da lactose. Estatisticamente foi constatado que o aumento da massa catalítica favorece uma diminuição na taxa de conversão do substrato provavelmente devido ao efeito aglomerador do catalisador com o aumento de sua concentração.

SANTANA (2003) realizou a hidrogenação da lactose para obtenção de lactitol variando a pressão em 20, 34 e 68 atm e a temperatura em 100, 120 e 140 °C. Com relação à pressão, a conversão da lactose apresentou melhores resultados a 68 atm. Para o efeito da temperatura, o autor verificou maior produção de lactitol a 120 °C e contínuo aumento na produção de monossacarídeos com o aumento da temperatura conforme mostrado na Figura 3.1, evidenciando o deslocamento do sistema reacional para a reação de hidrólise na temperatura de 140 °C. Nesse estudo, o autor obteve 92,6% de lactitol após 5 horas de reação e considerou condições ótimas para a reação de hidrogenação da lactose pressão de 68 atm, temperatura de 120 °C, catalisador de níquel com 20% de concentração metálica e relação %lactose/catalisador 3,6 em peso.

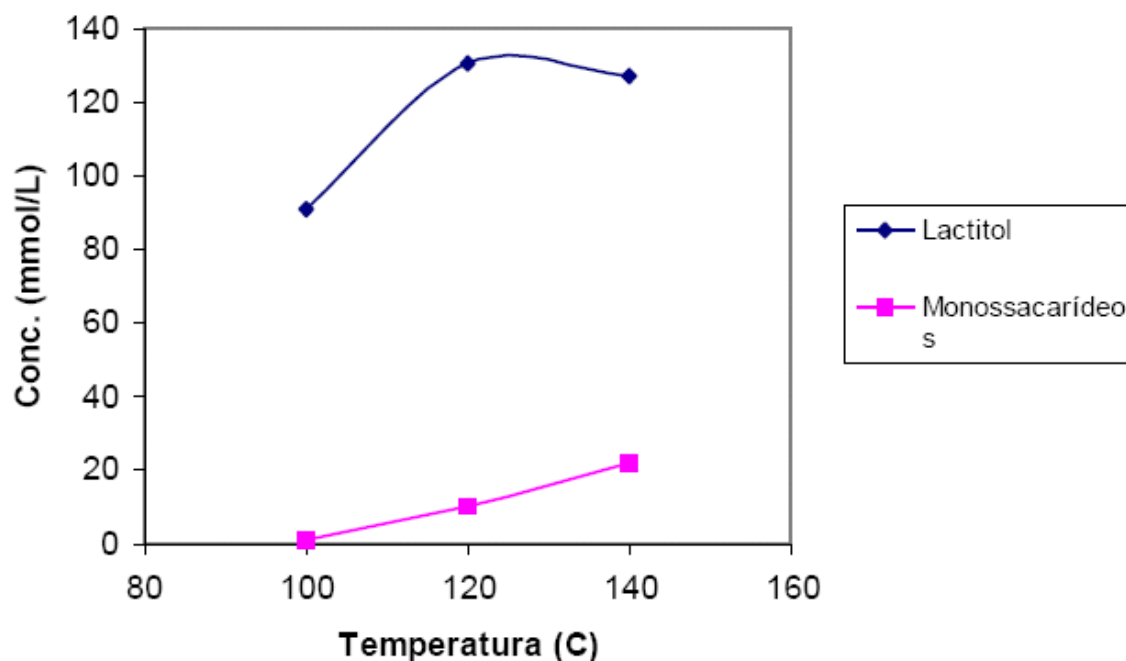


Figura 3.1: Efeito da temperatura na hidrogenação da lactose operando a 68 atm, pH 5,8, 500 RPM e relação %lactose/%catalisador 3,6 (SANTANA, 2003).

HU et al. (1996) apud SANTANA (2003) obtiveram condições ótimas do processo de hidrogenação da lactose a temperatura de 120 °C e pressão de 102 atm.

### 3.2. Emprego de carbetos e nitretos de metais de transição em hidroprocessos

Em reações de hidroprocessos é requisito essencial a disponibilidade de hidrogênio na superfície ativa do catalisador. Um sólido a ser cataliticamente ativo deve ser capaz de adsorver hidrogênio gasoso, ativando o hidrogênio adsorvido e transferi-lo para as moléculas reagentes.

VOLPE e BOUDART (1985) utilizando a redução à temperatura programada - RTP levaram a obtenção de carbetos e nitretos de metais de transição com área específica entre 30 e 100 m<sup>2</sup>/g fato que justificou o estudo destes materiais nas reações de hidrodessulfurização do tiofeno (PÓLO e BRITO, 2008), hidrogenação do cicloexano (ESPINOSA et al., 2008), reações de hidrotratamento (NAGAI, 2007) e decomposição catalítica da hidrazina (SANTOS, 1998), entre outros.

Carbetos de metais de transição estão sendo aplicados com sucesso em várias reações em substituição aos catalisadores de metais nobres suportados, bem mais caros. Entre as reações mais importantes encontram-se as reações de hidrotratamento, tais como hidrogenações (HYD), Hidrodessulfurização (HDS), hidronitrogenação (HDN), hidrodeoxigenação (HDO) e hidrometalização (HDM) entre outras. (FURIMSKY, 2003; RODRIGUES et al., 2002).

A área específica sobre a atividade catalítica ainda é motivo de debate. Autores como FURIMSKY (2003) relatam em seus estudos que a atividade de  $\text{Mo}_2\text{C}$  para a hidrogenação do benzeno, expressos por unidade de superfície aumentou com o aumento da dimensão das partículas e diminuição da superfície dos cristalitos de  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Como exemplo foi citado que a atividade do  $\text{Mo}_2\text{C}$  para a hidrogenação do benzeno mais que duplicou quando a área diminuiu de 84 a 49  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Outros modelos de estudos mostraram que as atividades específicas para o HDS (hidrodessulfurização) do tiofeno, HDN (hidronitrogenação) da piridina e HYD (hidrogenação) do cicloexano aumentou com a diminuição da superfície e/ou aumento da dimensão das partículas dos catalisadores.

Isto contrasta com as bem conhecidas tendências estabelecidas para catalisadores convencionais e com os estudos de ESPINOSA (2007) que citou em seus estudos que a baixa atividade catalítica do  $\text{Mo}_2\text{C}$  foi devido à pequena área da superfície.

Foi observado que apenas 10% da superfície dos íons de Mo estão envolvidos na adsorção de hidrogênio, independente da superfície. Isto pode contradizer o aumento da atividade catalítica com o decréscimo da superfície e/ou aumento da dimensão das partículas de  $\text{Mo}_2\text{N}$ .

Segundo FURIMSKY (2003), o papel do suporte na atividade dos carbetos e nitretos de Mo devem ainda ser investigados. Traçando paralelos com os sulfetos de metais de transição foi observado que uma parte do hidrogênio foi ativada na fase metal do sulfureto sendo derramado sobre os apoios que agiu como um reservatório de hidrogênio. A migração entre o suporte e a fase ativa indicou que o primeiro pode desempenhar determinado papel durante a ativação e transferência do hidrogênio para as moléculas reagentes.

SAJKOWSKI e OYAMA (1996) apud GOMES (2006) compararam o nitreto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ) e o carbeto de molibdênio suportado em alumina ( $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com



catalisadores industriais  $\text{Mo}_2\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni-Mo-Si/Al}_2\text{O}_3$  na reação de hidrotratamento a 360 °C e 137 bar. Eles mediram a atividade catalítica do CO, para o nitreto e carbeto, e quimissorção de  $\text{O}_2$  nos catalisadores industriais. Quando foram comparados os sítios ativos medidos por quimissorção, o nitreto e carbeto de molibdênio apresentaram sítios ativos cinco vezes maiores que os catalisadores industriais.

ESPINOSA et al. (2008) avaliaram a atividade catalítica do  $\text{Mo}_2\text{C}$  na hidrogenação do cicloexano a 250 °C e pressão de 50 atm obtendo conversão de 98% em 150 minutos de reação quando o catalisador foi preparado a 750°C e razão 40%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Os autores também avaliaram a razão 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  nas mesmas condições obtendo 72% de conversão em 150 minutos de reação.

ARDAKANI e SMITH (2007) investigaram a seletividade do  $\text{Mo}_2\text{C}$  na abertura do anel de naftaleno. A avaliação catalítica foi realizada com uma mistura de 10% de naftaleno em n-heptano na temperatura de 300 °C e 30 atm sendo obtido após um período de 5 horas 51% de conversão. A hidrogenação do naftaleno com  $\text{Mo}_2\text{C}$  apoiado em zeólita aumentou significativamente a taxa de conversão. Além disso, verificou uma redução da seletividade de produtos pesados, coerente com a diminuição da acidez observada após a adição de  $\text{Mo}_2\text{C}$  à zeólita.

KOLASA et al. (2007) estudou o  $\text{Mo}_2\text{C}$  na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. O carbeto foi sintetizado com razão 10% $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a 700 °C. A reação catalítica se processou a 500 °C sendo verificado principalmente concentração de produto aromático como bifenilo (38%) e cicloexilbenzeno (19%). Segundo os autores a conversão chegou a 100%. Além disso, foi verificado durante a dessulfurização do dibenzotiofeno duas vias paralelas: a hidrogenação e a dessulfurização direta.

NAGAI (2007) realizou experimentos utilizando  $\text{Mo}_2\text{N}$  na hidrogenodessulfurização do dibenzotiofeno utilizando temperaturas de 280 °C e pressão de 101 atm obtendo conversão de 38 % em bifenilo e outros subprodutos.

O carbeto bimetálico Ni-Mo suportado em carvão ativado foi testado por POLO e BRITO (2008) na hidrodessulfurização do tiofeno nesse estudo foi obtido de produto 20 mmol/g catalisador. min.

---

## **Capítulo 4**

### **Procedimentos experimentais**

---

## 4. Procedimentos experimentais

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais utilizados neste estudo visando à hidrogenação da lactose para produção de lactitol. Destacam-se os procedimentos de caracterização da matéria prima (soro de queijo); de extração das proteínas (%EP); de adsorção de íons cloretos do soro de queijo; preparação, caracterização e avaliação do desempenho dos catalisadores sintetizados. Na Figura 4.1, é apresentado o fluxograma com as etapas principais da pesquisa.

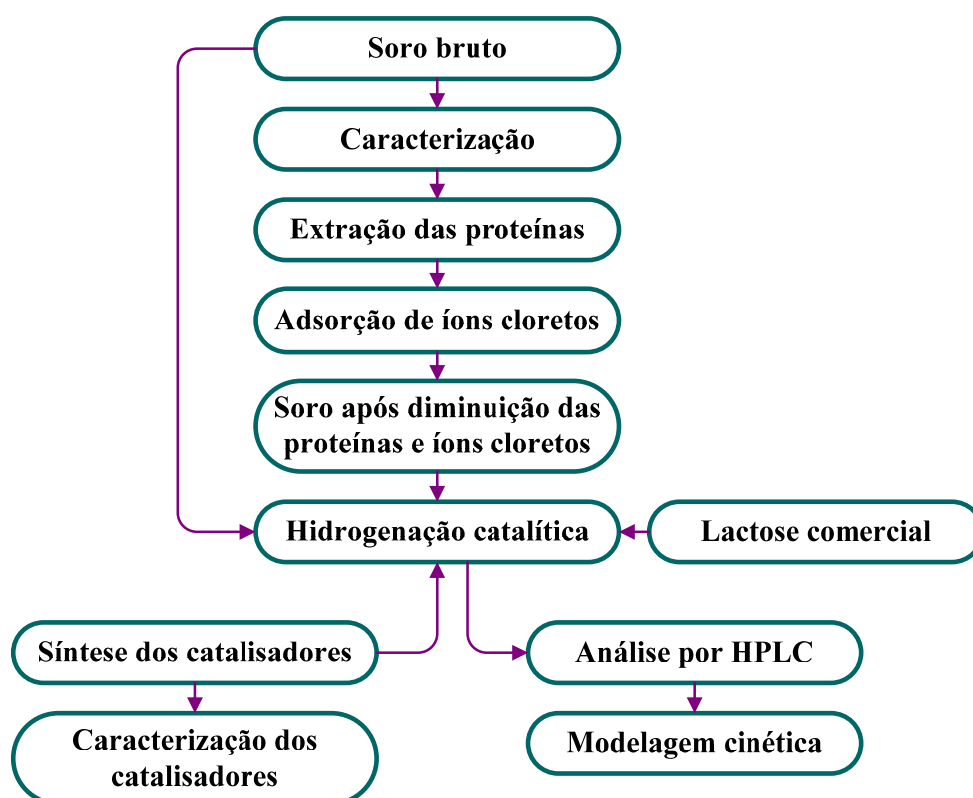


Figura 4.1: Fluxograma das etapas principais para o estudo da hidrogenação catalítica da lactose para obtenção de lactitol.

### 4.1. Coleta e caracterização físico - química do soro de queijo

O soro proveniente da fabricação do queijo coalho foi adquirido de uma empresa de laticínios da região. As amostras de soro foram coletadas na saída do tanque de produção de queijos com temperatura de 85 - 90°C, sendo transportadas por aproximadamente uma hora em caixas de material isotérmicos acondicionadas com gelo e encaminhadas ao laboratório de Reatores e Termodinâmica do DEQ da UFRN.

As amostras foram reservadas por um prazo máximo de 3 dias em temperatura média de refrigeração de 1,5 °C. Durante esse período, foram realizadas análises para caracterização de pH, proteínas, lactose, cloretos, cinzas, °Brix e sólidos totais. Após a etapa de caracterização do soro, outras coletas foram realizadas e tratadas nas mesmas condições para estudo de adsorção de proteínas e dessalinização.

As amostras foram coletadas, transportadas e acondicionadas conforme recomendações citadas no livro NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

#### **4.1.1. Determinação do pH**

O pH das amostras foi determinado imediatamente após a chegada da amostra em laboratório. O equipamento utilizado foi o pHmetro MICRONAL modelo B – 474 o qual executa além da medida de pH, medidas de temperatura através de uma sonda Pt 100.

#### **4.1.2. Determinação de proteínas**

As proteínas presentes no soro foram determinadas pelo método do biureto descrito por ANTUNES (2003). Nesse método, peptídeos ou proteínas reagem com o reagente de biureto (sulfato de cobre alcalino) formando um complexo de cor púrpura devido à propriedade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  em reagir com o nitrogênio das ligações peptídicas, em meio alcalino. Tal reação resulta em uma coloração púrpura intensa, diretamente proporcional à quantidade de proteína presente na solução. A absorbância em 540 nm foi lida em espectrofotômetro digital modelo PHARMACIA LKB – ULTROSPEC III.

#### **4.1.3. Determinação de lactose**

A lactose foi quantificada pelo método de redução de fehling descrito no livro NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985). Os resultados foram expressos em porcentagem (%).

#### **4.1.4. Determinação de cloretos**

A determinação dos íons cloretos foi realizada através do Método Agentométrico ou Método de Mohr. Nesse método os cloretos são precipitados sob a forma de cloreto de prata, em pH alcalino (entre 7 e 10) em presença do cromato de potássio usado como indicador. O final da titulação é visualizado pela formação do precipitado vermelho tijolo de cromato de prata. O método utilizado foi descrito por SILVA e OLIVEIRA (2001).

#### **4.1.5. Determinação de sólidos solúveis - Brix**

A medida total de sólidos solúveis (°Brix) na amostra de soro de queijo, foi determinada diretamente em refratômetro modelo RI - 2, NR 2720, marca PZO WARSZAWA previamente aferido com água destilada.

#### **4.1.6. Determinação de cinzas**

O teor de cinza do soro de queijo foi determinado de acordo com o método descrito no livro NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985), que se fundamenta na perda que ocorre quando o produto é incinerado a 500 – 550 °C, com destruição da matéria orgânica.

#### **4.1.7. Determinação de sólidos totais**

Os sólidos totais foram medidos pelo método gravimétrico apresentado por ABNT/NBR 10664 (1989) apud VIEIRA (2003). Neste método amostras brutas de 50 ml, foram vertidas em cápsulas de porcelana (previamente secas em estufa a 105 °C por 1 hora) e evaporadas em banho-maria para em seguida serem levadas a estufa a 105 °C durante 1 hora e resfriadas em dessecador até temperatura ambiente. As operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas até peso constante. Os sólidos totais foram obtidos por diferença de peso.

## 4.2. Extração das proteínas por coagulação/floculação com quitosana

Para realização dos testes de coagulação e floculação, utilizou-se uma solução aquosa de quitosana com alta pureza fornecida pelo laboratório Sigma-Aldrich. Os ensaios de coagulação/floculação com quitosana foram baseados nos estudos de JERÔNIMO (2003) e VOGELAAR (1996). As variáveis estudadas foram pH da amostra e a dosagem de quitosana. O planejamento utilizado foi 3<sup>2</sup>. A Tabela 4.1 apresenta os níveis experimentais estudados.

Tabela 4.1: Níveis operacionais do planejamento experimental para avaliação da coagulação/floculação utilizando a quitosana.

pH	Dosagem (mg/Lsoro)
4,5	100
5,25	250
6,0	400

Inicialmente o pH da amostra foi ajustado para o nível operacional a ser estudado mediante acréscimo de ácido acético glacial. Para cada teste promoveu-se uma agitação rápida de 2 minutos a 100 rpm, para obtenção de uma melhor distribuição da quitosana, e uma agitação lenta de 3 minutos a 10 rpm para promover a floculação sem romper os flocos formados. Nos ensaios, foi adotado um período de decantação de 3 horas. Ao final do tempo de ensaio, procedeu-se a sucção do material através de pipetas de vidro com posterior filtragem em papel de filtro qualitativo.

Após obtenção das melhores condições de dosagem de quitosana e pH, as soluções de soro bruto foram tratadas mediante essas condições para posteriormente serem analisadas com a finalidade de verificar a concentração remanescente de proteínas e ainda conferir se houve perda de lactose durante tal processo. As análises de proteínas e lactose foram realizadas pelo método do biureto e licor de Fehling, respectivamente.

## 4.3. Adsorção de íons cloretos através de resinas de troca iônica

Para o processo de dessalinização do soro, foi montada uma coluna utilizando uma proveta graduada de 500 mL, empacotada com resina catiônica Lewatit S1467 e aniônica Lewatit S4328. Aproximadamente, 3L de soro desproteinado alimentou a coluna com uma

vazão de 122 mL/min (vazão obtida através de dados fornecidos pelo fabricante da resina). Na saída da coluna, a condutividade do soro foi avaliada em condutivímetro Digimed DM31.

A Figura 4.2 apresenta o esquema ilustrativo da coluna de troca iônica utilizada para adsorção de íons cloretos. O sistema foi montado adaptando uma proveta graduada com capacidade de 500 mL, feita de polipropileno com 35 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro interno. O sistema contou ainda com um sistema de reservatórios em série (ambos com capacidade de 20 litros) localizados na parte superior da coluna os quais foram destinados ao armazenamento e regulação do fluxo de alimentação do soro, respectivamente. No processo, o soro passou sobre o leito de partículas e foi coletado na saída em Becker para fins de análise de condutividade.

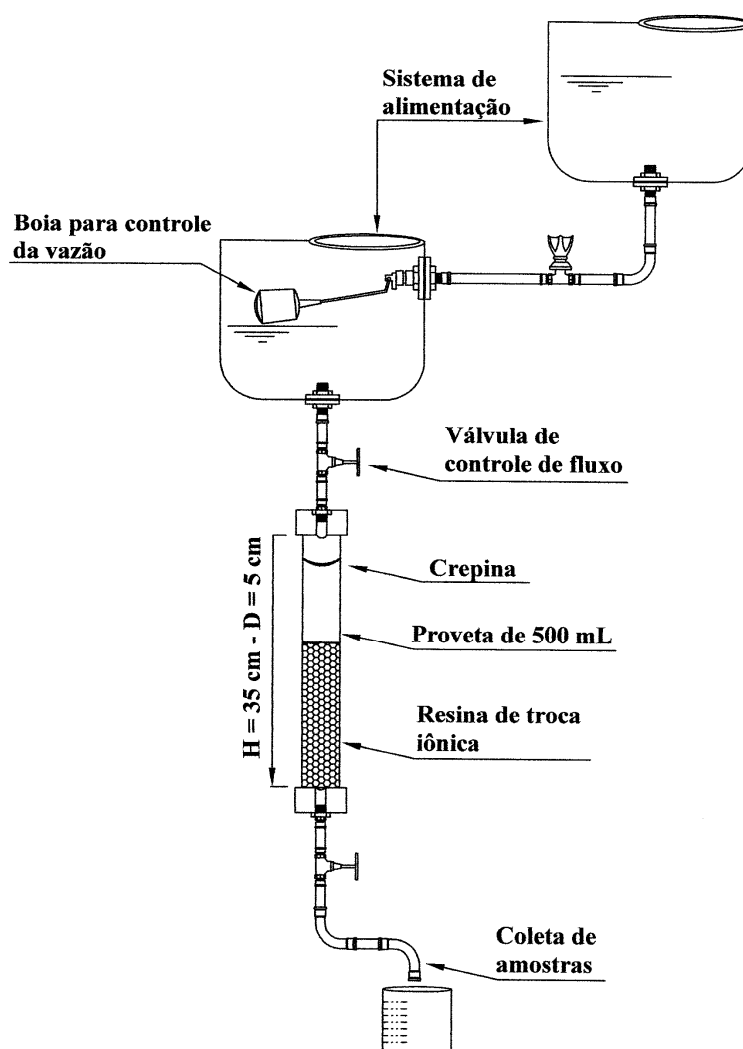


Figura 4.2: Coluna de troca iônica para adsorção de íons cloretos

#### 4.4. Preparação dos catalisadores a base de carbeto e nitreto

Os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  e o carbeto bimetálico Ni-Mo/Carvão foram sintetizados em reator tubular horizontal de alumina com 35 mm de diâmetro externo e 80 cm de comprimento, aquecido por forno resistivo bipartido. As amostras do precursor eram depositadas em navícula com 20 mm de largura, 15 mm de altura e 80 mm de comprimento, conforme representação esquemática da Figura 4.3.

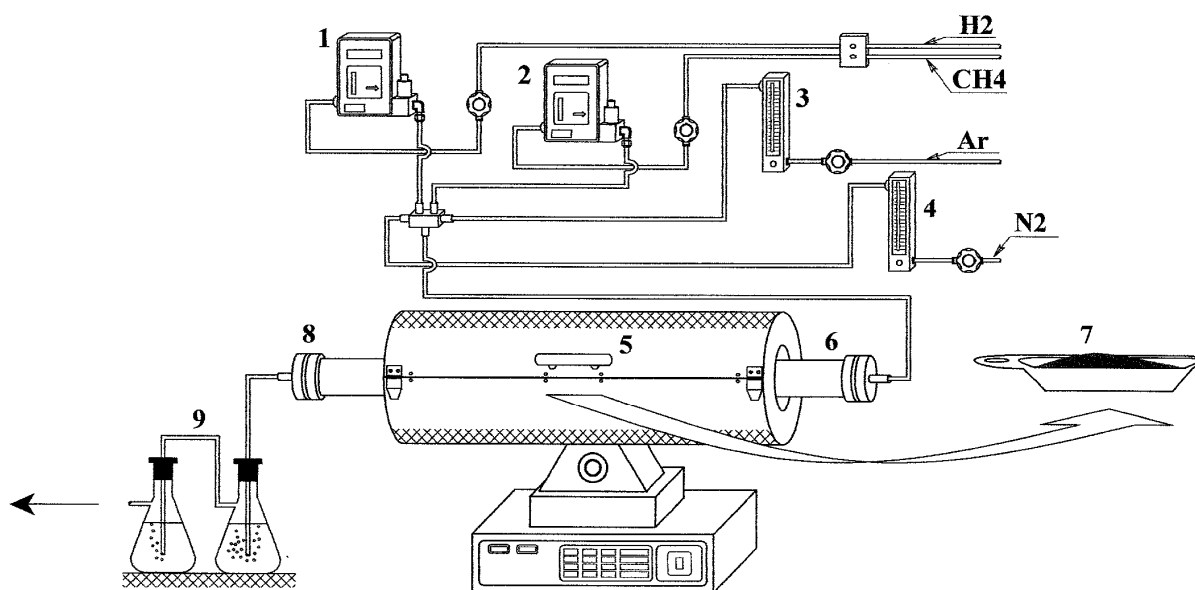


Figura 4.3: Dispositivo experimental para síntese dos catalisadores: 1,2) controlador mássico para gás metano e hidrogênio; 3,4) rotâmetro para gás argônio e nitrogênio 5) forno resistivo bipartido; 6) reator de leito fixo de alumina; 7) navícula de alumina; 8) flanges para vedação e 9) borbulhadores de gás.

##### 4.4.1. Síntese do carbeto de molibdênio – $\text{Mo}_2\text{C}$

O carbeto de molibdênio foi preparado utilizando o precursor heptamolibdato de amônio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  fornecido pela Sigma-Aldrich e padronizado em 325 mesh. O carbeto foi obtido a partir da reação gás-sólido em forno bipartido de leito fixo, empregando o método de redução à temperatura programada (RTP). Uma massa de 2 g de amostra do precursor foi depositada na navícula e introduzidas até a parte central do forno. Em seguida, após a vedação do forno, foi promovida uma purga por 5 minutos em atmosfera de argônio (para eliminação de traços de oxigênio). Posteriormente, o sistema foi aquecido até temperatura final de 660 °C com taxa de aquecimento de 5°C/min permanecendo nesta



isoterma durante 180 minutos sob um fluxo de mistura carburante com 5% de CH<sub>4</sub> e 95% de H<sub>2</sub> (v/v) e vazão total de 4,16 cm<sup>3</sup>/s.

Ao final da reação de redução - carbonetação, o carbeto foi mantido em atmosfera inerte de argônio até a retirada à temperatura ambiente para posterior caracterização.

#### 4.4.2. Síntese do carbeto bimetálico Ni-Mo suportado em carvão ativado – carbeto Ni-Mo/Carvão ativo

O carbeto Ni-Mo/Carvão ativo foi sintetizado por impregnação úmida do sal com o suporte carvão ativo em excesso de solvente sendo que os principais passos estão descritos no fluxograma da Figura 4.4. A metodologia de preparação seguiu a descrição apresentada em PÓLO e BRITO (2008).

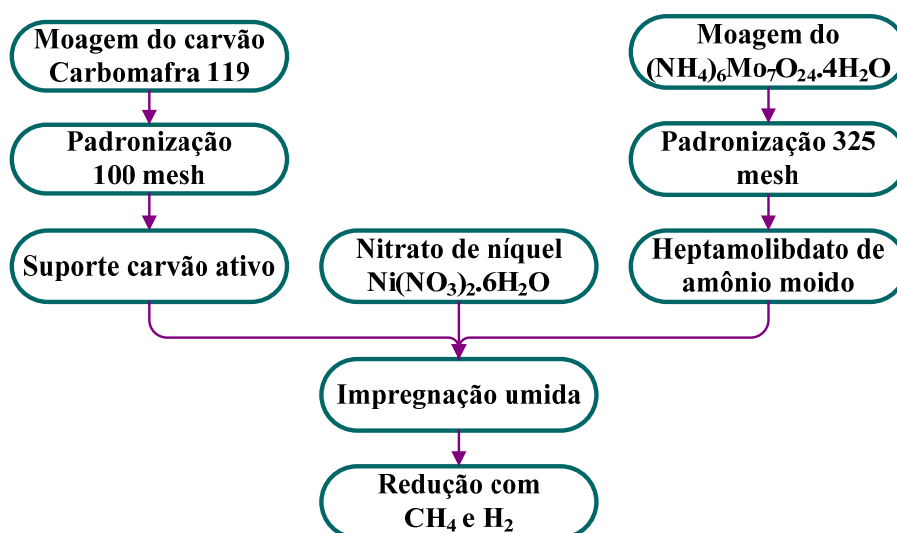


Figura 4.4: Etapas de preparação do carbeto bimetálico Ni-Mo/Carvão ativo

A amostra foi preparada utilizando uma solução de água deionizada, carvão ativo, nitrato de níquel [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] e heptamolibdato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O] ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich. Foi adotado razão metálica de 20% de metal em relação ao suporte e razão mássica Ni/Mo = 1:1. O pH da mistura foi corrigido para 7 e em seguida, a amostra foi submetida a agitação durante 48 horas em mesa agitadora com posterior evaporação da fase aquosa em evaporador rotativo acompanhada por secagem em estufa a 100°C por 24 horas.

O carbeto foi então obtido a partir da reação gás - sólido em forno bipartido e reator tubular horizontal (Figura 4.3), empregando o método de redução à temperatura programada (RTP). Uma massa de 2 g da amostra depositadas na navícula foi introduzida no tubo de alumina. Após a vedação do forno, foi promovida uma purga por 5 minutos em atmosfera de argônio (para eliminação de traços de oxigênio). Em seguida, foi utilizado um fluxo de mistura carburante constituída de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (1/5 v/v) com vazão total de  $1,67 \text{ cm}^3/\text{s}$ . O sistema foi aquecido até temperatura final de  $700^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e isoterma de 75 minutos.

Ao final da reação de redução - carbonetação, o carbeto foi mantido em atmosfera inerte de argônio até a retirada a temperatura ambiente para posterior caracterização.

#### **4.4.3. Síntese do nitreto de molibdênio - $\text{Mo}_2\text{N}$**

Para a obtenção do  $\text{Mo}_2\text{N}$ , 0,5 g do precursor heptamolibdato de amônio foi depositada na navícula e inserida no reator tubular horizontal. Após a purga com gás argônio por 5 minutos, a amostra foi submetida a um fluxo de mistura de gases constituída por 20% de  $\text{N}_2$  em  $\text{H}_2$  (v/v) e vazão total de  $4,16 \text{ cm}^3/\text{s}$ . O sistema foi aquecido até a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . e patamar de 180 minutos. Ao final da reação de redução - nitreção, o nitreto foi mantido em atmosfera inerte de argônio até a retirada à temperatura ambiente para posterior caracterização.

#### **4.4.4. Preparação do catalisador de níquel suportado em carvão ativo – Ni/Carvão ativo**

O catalisador de níquel suportado em carvão ativado foi preparado promovendo-se a deposição do níquel por impregnação úmida em carvão ativado. As etapas principais estão descritas na Figura 4.5.

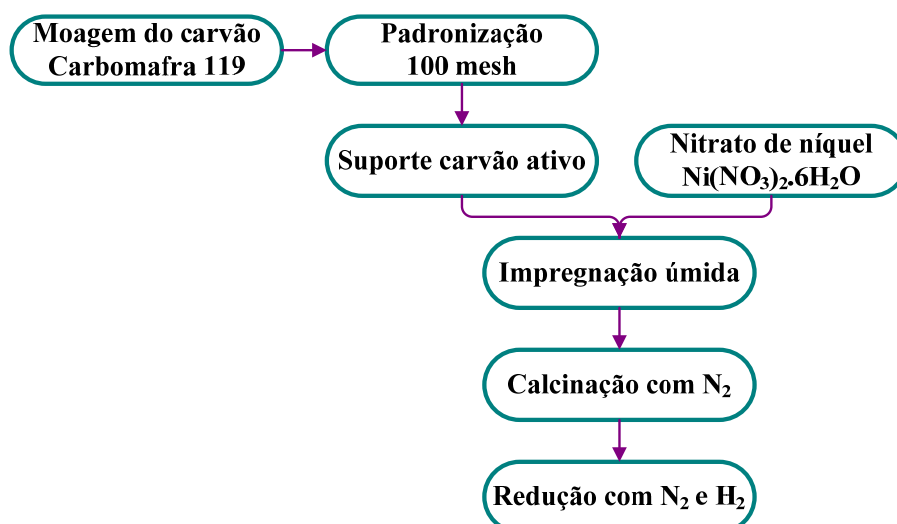


Figura 4.5: Etapas de preparação do catalisador de Ni/Carvão ativo

No processo de síntese foi utilizado uma solução contendo o suporte carvão ativo, água deionizada e o sal  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  numa concentração de 15% e 20% em massa do metal níquel em relação à massa do suporte.

O sistema permaneceu em mesa agitadora (Shaker) por 72 horas com agitação de 150 rpm. Após esta etapa foi promovida a evaporação da fase aquosa em evaporador rotativo com temperatura de  $90^\circ\text{C}$  e 150 rpm acompanhado de uma secagem lenta em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 72 horas seguida de uma secagem de  $70^\circ\text{C}$  por 12 horas.

Para calcinação e redução do catalisador Ni/Carvão em temperatura controlada, foi projetado um reator tipo tubo com 60 cm de comprimento, construído em aço inoxidável 316, com uma câmara de 6,0 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno, onde foi depositada a amostra. A câmara é vedada com placas de aço perfurado que permitem a passagem de gases, mas impedem a passagem de partículas do pó depositado. Outros aparelhos fazem parte do dispositivo experimental conforme Figura 4.6: forno tubular, sistema de alimentação para os gases, controle de fluxo da fase gasosa e abertura para termopar. O dispositivo experimental conta ainda com sistema de exaustão para garantir a segurança em caso de possíveis vazamentos de gases.

Na etapa de calcinação o material seco foi introduzido no reator o qual era sustentado por uma placa de aço inox. O material foi calcinado a  $500^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sob corrente de nitrogênio de  $1,5 \text{ mL}/\text{min}$ . por grama de catalisador durante 5 horas. Após este período, o reator foi também alimentado com hidrogênio na mesma proporção que o nitrogênio (razão  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1:1$ ) com uma vazão total de  $3 \text{ mL}/\text{min}$ . por grama de catalisador

durante 3 horas. Após a etapa de redução, o catalisador foi mantido sob atmosfera inerte em  $N_2$  até a retirada na temperatura ambiente para posterior caracterização.

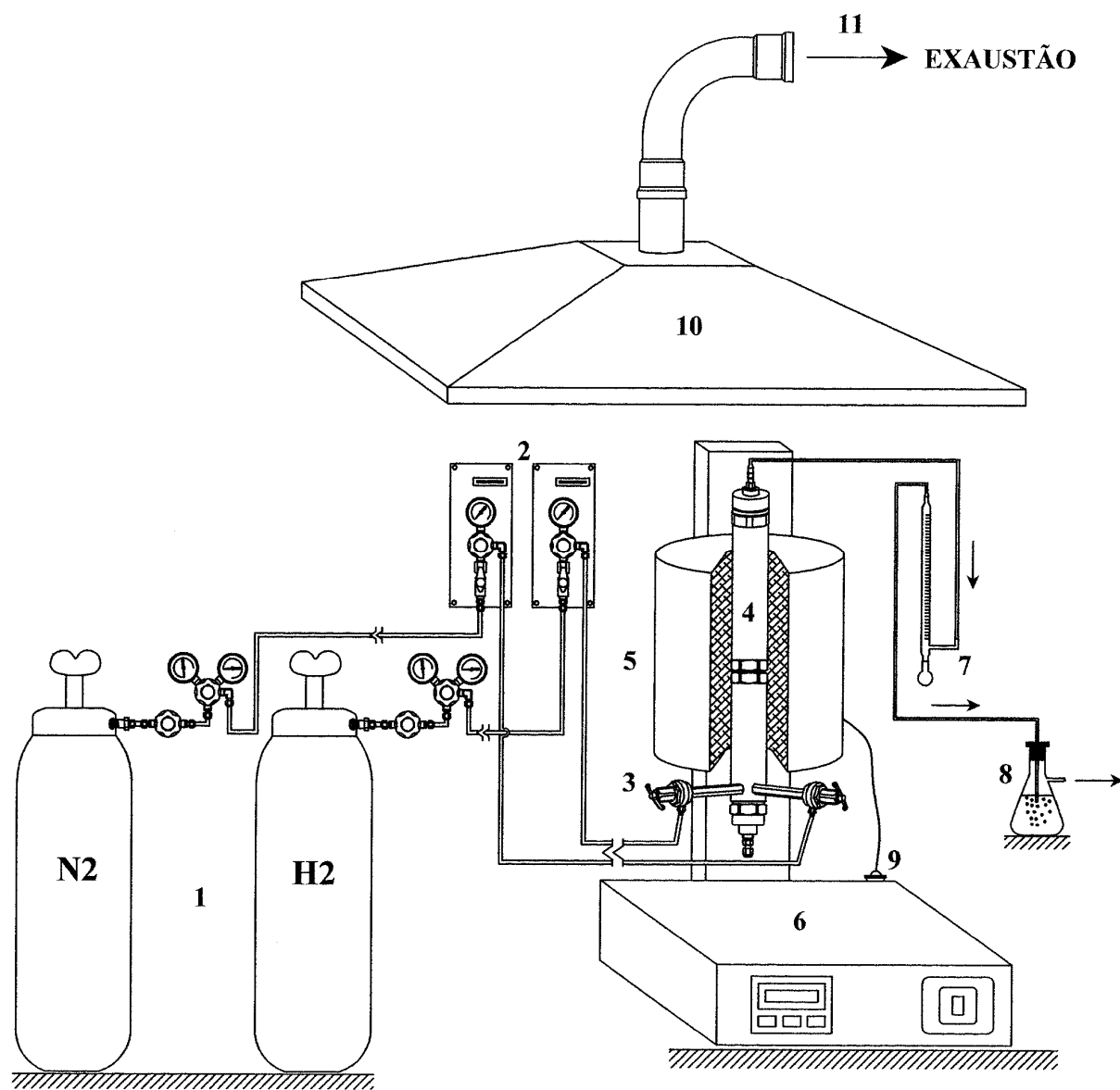


Figura 4.6: Dispositivo experimental para o preparo do catalisador Ni/Carvão: 1-gases de alimentação, 2-válvulas de posto, 3-reguladores de fluxo, 4-reator tubular, 5-forno, 6-controlador de temperatura, 7-bolhometro, 8-saída de gás, 9- tomada de ligação, 10 - campânula, 11 - exaustão de gás.

#### 4.5. Caracterização dos catalisadores

A identificação de propriedades físicas, químicas e estruturais dos catalisadores preparados, tem em vista a obtenção de informações úteis na elucidação de suas atividades. Diferentes possibilidades decorrentes da estrutura química do material e interação com o

suporte poderão interferir sobre a atividade e seletividade para reações heterogêneas em meio hidrogenante. A manutenção destas características implica em estabilidade do catalisador e está relacionada às propriedades identificadas.

#### **4.5.1. Difração de Raios X – DRX**

O uso da técnica de difração de raios – X tem a finalidade de identificar as espécies cristalinas das amostras estudadas. Se um material é exposto a raios – X de um comprimento de onda específico, as camadas de átomos difratam os raios e produzem um padrão de picos que é característico desse material. A altura dos picos obtidos depende da quantidade e do grau de cristalinidade das espécies. A escala horizontal (ângulo de difração) de um padrão DRX típico fornece o espaçamento do arranjo cristalino e a escala vertical (altura do pico) fornece a intensidade do raio difratado.

Na análise por difração de raios – X faz-se a varredura de uma amostra de material por uma variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios – X. Os feixes em ângulos onde a difração for construtiva são detectados e os resultados são fornecidos em forma de difratograma, mostrando a intensidade do sinal refletido pela amostra em função de um determinado ângulo  $\theta$ .

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento SHIMADZU modelo XRD-6000, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e filtro de níquel pertencente ao Laboratório Institucional de Difratometria de Raios - X disponível no Núcleo de Pesquisa e Ensino em Petróleo e Gás Natural – UFRN. Os ângulos de difração ( $2\theta$ ) foram varridos numa faixa entre 3 e 100 °.

#### **4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura - MEV**

Ao se analisar a microestrutura de uma amostra em um microscópio, obtém-se uma descrição qualitativa dos diferentes constituintes e defeitos presentes. Sabe-se que as propriedades dos materiais dependem de sua microestrutura, como exemplo pode ser citado as influências do tamanho do cristalito e a sua dispersão sobre as propriedades mecânicas gerais da amostra.

No microscópio eletrônico de varredura (MEV), os elétrons são acelerados na coluna do microscópio através de lentes eletromagnéticas. Estas lentes fazem com que um feixe de

elétrons seja acelerados e interaja com a superfície da amostra (a ser analisada) contida em uma câmara de vácuo. O percurso deste feixe é corrigido através de lentes condensadoras e desta forma varrem a superfície da amostra. A corrente passa pela bobina de varredura de forma sincronizada pelas correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos de modo a produzir uma imagem similar, mas aumentada.

As micrografias das amostras foram obtidas em microscópio de Varredura de Elétrons marca PHILLIPS modelo XL30-ESEM pertencente ao Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura disponível no Núcleo de Pesquisa e Ensino em Petróleo e Gás Natural - UFRN, com capacidade de aumento de 20 a 100.000 vezes. Anterior as análises, as amostras foram depositadas em uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra e submetida a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina monocamada de ouro, com o objetivo de melhorar a condução de elétrons da amostra e aumentar a resolução da imagem.

#### **4.5.3. Composição química via fluorescência de Raios – X (FRX)**

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, também conhecida como Espectrometria de Raios-X é considerada uma das técnicas de maior potencial para análises da composição e análise de traços (impurezas) em materiais tanto no estado sólido como no estado líquido.

O princípio básico da Espectrometria de Raios-X é que todo elemento atômico emite uma radiação característica deste elemento (radiação fluorescente na região de raios-X) quando excitado por uma radiação eletromagnética de alta energia. A detecção desta radiação característica é realizada por um sistema composto de um cristal analisador e detector de radiação. Quando essa radiação incide em um material, vários fenômenos acontecem e o feixe é atenuado, tanto por absorção como por espalhamento. A absorção é mais significativa e cresce com o número atômico da substância. A energia de absorção provocará a remoção total de elétrons no material irradiado, que por sua vez se rearranjará e emitirá a radiação secundária denominada fluorescente. Os elementos são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação.

As composições químicas via FRX foram obtidas em equipamento marca PHILIPPS modelo XL30 – ESEM pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do

DQ/UFRN. As amostras de catalisador na forma de um pó fino foram acondicionadas em porta amostra de teflon e polipropileno sob atmosfera a vácuo.

#### **4.5.4. Distribuição dos diâmetros das partículas**

A técnica de análise granulométrica por espalhamento a laser permite a distribuição dos diâmetros médios de partículas de pós que se dispersam facilmente em água, álcool ou ar. Um feixe de laser passa por um meio líquido onde as partículas a serem analisadas estão dispersas. Ao atingir o material, o feixe de laser pode ser transmitido, absorvido ou espalhado. O laser espalhado é afetado pelo índice de refração relativo do meio de suspensão das partículas pelo comprimento de onda do mesmo e pelo tamanho e forma das partículas.

Em uma câmara de análise, detectores medem a intensidade e o ângulo do laser espalhado e a distribuição de tamanho médio de partículas é obtido através do sinal proveniente dos detectores que convertem em informação este sinal detectado.

As distribuições dos diâmetros médios das partículas das amostras foram obtidas em um analisador de diâmetro de partículas a laser da marca Microtrac Inc. modelo S3000/S3500 e lente S4403 pertencente ao Núcleo de Pesquisa e Ensino em Petróleo e Gás Natural - UFRN. Pequenas quantidades de amostras de pó foram dispersas em água destilada através de um banho de ultra-som e analisadas no equipamento. Através dos resultados das análises é gerado histogramas de distribuição dos diâmetros das partículas.

#### **4.5.5. Área superficial**

A área específica de uma amostra na forma de pó é geralmente determinada por meio da fisissorção em multicamada de gases adsorvidos sobre sua superfície. A amostra sofre antes um aquecimento para eliminação de umidade e posteriormente é resfriada, então, o gás é colocado em contato com a amostra a uma temperatura fixa e pressão parcial variável. Gases utilizados são sempre gases inertes, tais como  $N_2$  e gases nobres.

A área superficial específica para as amostras de catalisadores foram obtidas em equipamento da marca Micrometrics Inc. modelo ASAP 2000. Primeiramente, cerca de 1 grama de amostra foi aquecida a temperatura de 300°C para eliminação de umidade e

posteriormente foram submetidas ao procedimento de degaseificação sob vácuo utilizando nitrogênio a 77 K como adsorativo.

#### **4.5.6. Espectrofotometria de absorção atômica**

O método tem como base a absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados, em estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz de adsorver as radiações com comprimento de onda iguais aos das que ela emite quando excitada aos níveis de energia mais altos.

As análises de absorção atômica foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica duplo feixe em equipamento modelo 220AA, Varian pertencente ao Centro de Tecnologia do Gás (CTGAS - Natal/RN).

#### **4.6. Atividade catalítica**

Os experimentos foram realizados em reator tipo leito de lama de aço inoxidável (PARR 4531) com controlador de temperatura, pressão e agitação tipo PID (PARR 4843) pertencente ao Laboratório de Processos Catalíticos do DEQ/UFPE, com capacidade para 1000 mL conforme esquematizado na Figura 4.7.

O reator era alimentado com uma solução a ser hidrogenada preparada com 360 mL de água deionizada e degaseificada, 5% (18 g) de lactose comercial P.A. (fornecida pela Sigma-Aldrich) e 5 g de catalisador.

Os testes catalíticos também foram realizados considerando a lactose do soro de queijo bruto e soro de queijo após adsorção das proteínas e íons cloretos utilizando os catalisadores Ni (20%)/Carvão ativo e o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo nas mesmas condições trabalhadas com a lactose comercial.

Em todos os experimentos catalíticos, a reação foi processada em batelada para as fases líquida e sólida (partículas catalíticas) e semi-contínuo para a fase gasosa. Na operação foi fixada velocidade de agitação de 500 rpm, temperatura de 120 °C e pressão de hidrogênio de 68 atm. Após a temperatura do reator atingir o nível desejável da reação (aproximadamente em 30 minutos), iniciou-se o procedimento de coleta das amostras. Um volume de



aproximadamente 2 mL era retirado durante a reação em intervalos de tempo previamente determinados, sendo descartado o volume retido na tubulação de coleta. Posteriormente, as amostras eram armazenadas para fins de análise por cromatografia líquida –HPLC.

As análises das amostras foram realizadas utilizando cromatógrafo HPLC com detecção por índice de refração, marca Varian Prostar. Parte das análises foi realizada em coluna Aminex 87P com vazão de 0,8 mL/min e temperatura de 85 °C. Outra parte das análises foi realizada em coluna Varian Metacarb 67C com vazão de 0,5 mL/min e temperatura de 60 °C. Ambas são adequadas à separação de carboidratos e utilizaram como fase móvel água deionizada, degaseificada e filtrada (milli - Q).

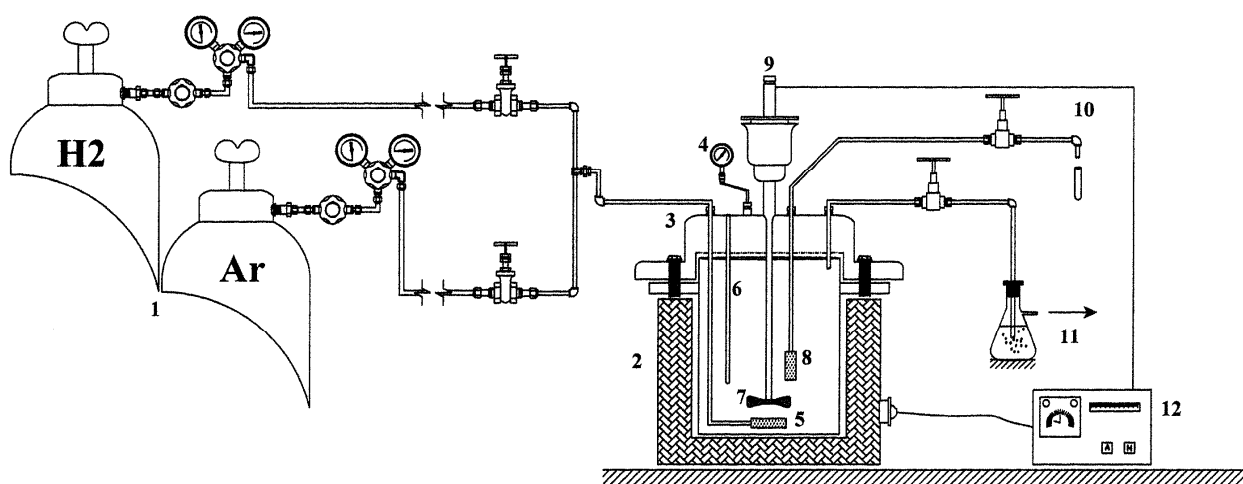


Figura 4.7: Esquema do reator leito de lama usado na hidrogenação da lactose: 1-cilindros de gases, 2-manta de aquecimento, 3-reator, 4-válvula indicativa de pressão interna, 5-distribuidor dos gases de entrada, 6-poço de termopar, 7-agitador mecânico, 8- filtro poroso para coleta de amostra líquida, 9-rotor do sistema de agitação, 10-coleta de amostra líquida, 11-borbulhador dos gases, 12-controlador de temperatura e agitação.

---

## **Capítulo 5**

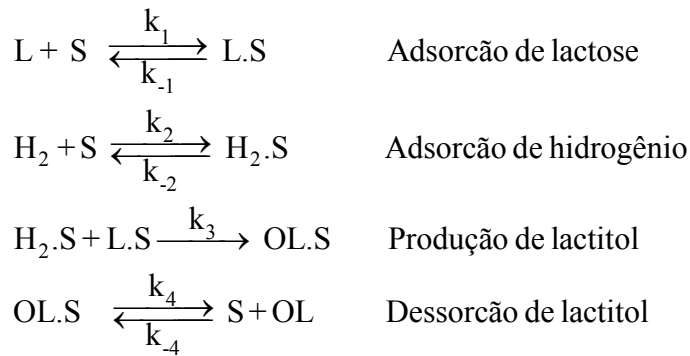
### **Modelagem cinética**

---

## 5. Modelagem cinética

De forma esquematizada, são descritas as etapas de adsorção, reação química e dessorção, para a reação de hidrogenação catalítica da lactose representadas no mecanismo que envolve interação em sítios ativos (S) vizinhos com formação de produtos. Para a seqüência de etapas recorreu à utilização de equações segundo Langmuir e Hinshelwood.

Além disso, no modelo cinético proposto não foi considerada a formação de outros produtos além do lactitol, uma vez que, a identificação deles por cromatografia em fase líquida apresentou picos e/ou concentrações inexpressivas. O mecanismo proposto é descrito abaixo:



Onde L, H<sub>2</sub>, OL, S representam as espécies lactose, hidrogênio, lactitol e sítios livres e H<sub>2</sub>.S, L.S e OL.S representam os sítios ocupados pelo hidrogênio, lactose e lactitol respectivamente.

O estabelecimento da cinética de cada reação heterogênea que conjuga os comportamentos das etapas de adsorção, dessorção e reação química se identificam com a formulação dos modelos de Langmuir-Hinshelwood. Para as quatro etapas acima são formuladas taxas de adsorção, dessorção e reação como segue:

$$r_1 = k_1 C_L (1 - \theta_L) - k_{-1} \theta_L \quad (5.1)$$

$$r_2 = k_2 C_{H_2} (1 - \theta_{H_2}) - k_{-2} \theta_{H_2} \quad (5.2)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \theta_L \cdot \theta_{H_2} \quad (5.3)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{OL} - k_{-4} C_{OL} (1 - \theta_{OL} - \theta_L - \theta_{H_2}) \quad (5.4)$$

Sendo  $k_n$  e  $k_{-n}$  as constantes de velocidades de adsorção, dessorção e reação e  $\theta_L$ ,  $\theta_{H_2}$  e  $\theta_{OL}$  as frações de sítios ocupados pelos componentes da reação.

Desenvolvendo os balanços molares de cada espécie presente no sistema reacional tem-se:

Para a lactose:

$$V \cdot \frac{dC_L}{dt} = (-r_1) \cdot m_{cat} \quad (5.5)$$

Para o lactitol:

$$V \cdot \frac{dC_{OL}}{dt} = (r_4) \cdot m_{cat} \quad (5.6)$$

Para o  $H_2$  foi considerado como sendo constante a concentração em razão do mesmo estar em excesso:

$$V \cdot \frac{dC_{H_2}}{dt} = 0 \quad (5.7)$$

Para a Lactose ligada ao sítio:

$$V[S_T] \cdot \frac{d\theta_L}{dt} = m_{cat} (r_1 - r_3) \quad (5.8)$$

Para o lactitol ligado ao sítio:

$$V[S_T] \cdot \frac{d\theta_{OL}}{dt} = m_{cat} (r_3 - r_4) \quad (5.9)$$

Para o  $H_2$  ligado ao sítio:

$$V[S_T] \cdot \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = m_{cat} (r_2 - r_3) \quad (5.10)$$

Tendo-se que  $[S_T]$  é a concentração total de sítio admitida constante no sistema e as frações de sítios ocupados dados na forma:

$$\theta_L = \frac{[L.S]}{[S_T]} \quad (5.11)$$

$$\theta_{OL} = \frac{[OL.S]}{[S_T]} \quad (5.12)$$

$$\theta_{H_2} = \frac{[H_2.S]}{[S_T]} \quad (5.13)$$

Sendo [L.S], [OL.S], [H<sub>2</sub>.S] as concentrações de sítios ocupados pelas espécies lactose, lactitol e hidrogênio, respectivamente.

O modelo matemático foi desenvolvido com base no sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) formado pelas equações 5.5 a 5.10, considerando a cinética de reações dadas pelas equações 5.1 a 5.4.

As condições para inicialização do sistema de EDOs são dadas de acordo com as seguintes considerações:

A reação ocorre a partir de uma concentração inicial de lactose:

$$C_L(0) = C_{Li} \quad (5.14)$$

A concentração inicial do lactitol é admitida igual ao valor experimental inicial.

$$C_{OL}(0) = C_{OLi} \quad (5.15)$$

A concentração inicial de hidrogênio foi tomada conforme o cálculo de concentração de gases reais, na forma:

$$C_{H_2}(0) = \frac{P}{Z.R.T} \quad (5.16)$$

Onde:

P é a pressão do gás no sistema mantida constante, T é a temperatura de reação também constante, Z é o fator de compressibilidade do H<sub>2</sub> e R é a constante dos gases.

Para resolver o modelo matemático proposto a partir das condições iniciais dadas, foi implementado um código em Fortran utilizando-se o método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

Os parâmetros cinéticos do modelo ( $k_1/k_{-1}$ ,  $k_2/k_{-2}$ ,  $k_3$ ,  $k_4/k_{-4}$ ) foram estimados fazendo-se a minimização da função objetiva de mínimos quadrados dada por:

$$\text{Mín Fo} \therefore \text{Fo} = \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \left( C_{Li}^{\text{exp}} - C_{Li}^{\text{calc}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \left( C_{OLi}^{\text{exp}} - C_{OLi}^{\text{cal}} \right)^2 \quad (5.17)$$

Onde:

$n_{\text{ex}}$  é o número de dados experimentais,  $C_L$  é a concentração de lactose e  $C_{OL}$  é a concentração de lactitol. Os índices sobrescritos “exp” e “calc” representam os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo, respectivamente.

Para minimizar a função objetivo ( $F_o$ ), utilizou-se do Método Estocástico baseado no enxame de partículas (Particle Swarm Optimization – Pso), conforme proposto por (KENNEDY et al., 1995). Os valores das estimativas dos parâmetros encontram-se no capítulo 6.

---

## **Capítulo 6**

### **Resultados e discussões**

---

## 6. Resultados e discussões

Visando o processamento catalítico da lactose por hidrogenação na fase líquida aplicou-se a metodologia de preparação dos catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ , carbeto Ni-Mo/Carvão ativo, Ni/Carvão ativo (com 15 e 20 % de níquel). Os materiais formados foram caracterizados identificando-se suas composições, estruturas e características inerentes às suas propriedades catalíticas. Cada teste de avaliação catalítica foi realizado com o catalisador novo e com base nas evidências experimentais analisou-se o comportamento cinético do processo de hidrogenação da lactose a temperatura de 120 °C, pressão de 68 atm e tempo de reação de 0 a 150 minutos.

No presente capítulo são apresentados os resultados de caracterização do soro e dos materiais sintetizados, bem como a atividade do catalisador no processo de hidrogenação da lactose para produção de lactitol.

A Figura 6.1 apresenta o fluxograma de realização das reações visando a avaliar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados.

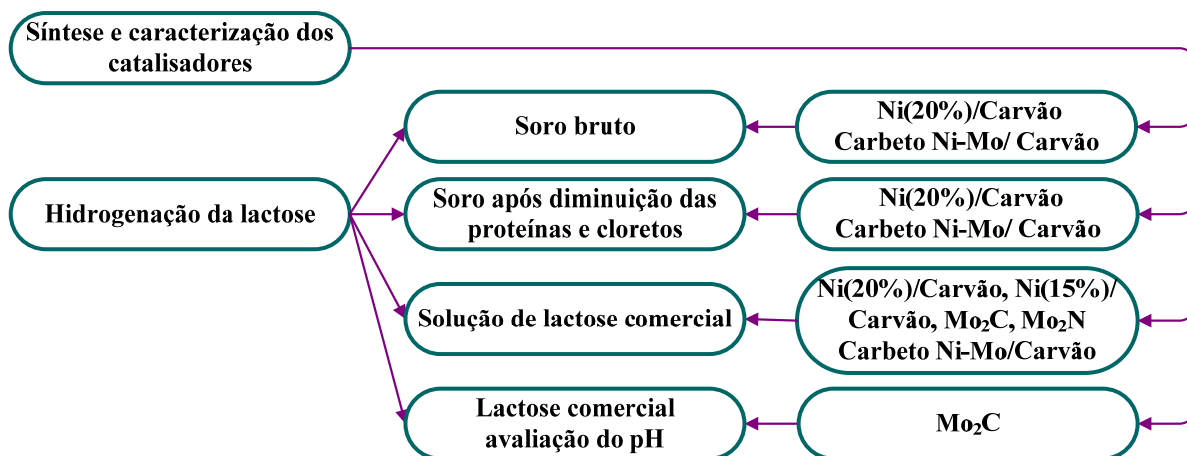


Figura 6.1: Fluxograma de realização das reações

### 6.1. Caracterização do soro de queijo

Os resultados obtidos nas análises físico-químicas do soro encontram-se na tabela abaixo.



Tabela 6.1: caracterização do soro de queijo de coalho

Parâmetros	Resultado
Coloração	Branco amarelada
pH	6,5
Proteínas (%)	1,0
Lactose (%)	5,0
Cloretos (mg/L)	1630
Cinzas (%)	0,6
Brix (%)	7,0
Sólidos totais (g/L)	66,0

Os resultados em relação à porcentagem de proteínas e lactose estão próximos aos encontrados por SERPA (2009) que registra valores de lactose de 5,0% e proteínas de 0,84%.

## 6.2. Extração das proteínas do soro de queijo

A quitosana demonstrou um desempenho satisfatório no tratamento adsorptivo das proteínas por coagulação e floculação com remoção de 74 % das proteínas presentes no soro de queijo estudado. Tais resultados sugerem uma viabilidade econômica no aproveitamento das proteínas tendo em vista indústrias alimentícias, uma vez que o polieletrólito quitosana é considerado um aditivo alimentar.

Os testes de coagulação/floculação com quitosana foram realizados em pH ácido, onde a presença de átomos de hidrogênio ( $H^+$ ) no meio provoca a protonação do grupamento amino da quitosana ( $NH_2^-$ ) sendo este liberado para a realização das interações químicas. Em pH superior a 7 o grupamento amina da quitosana não fica disponível para a realização de reações químicas, diminuindo a capacidade de remoção. Este fenômeno foi observado por WONG et al. (2004) e SAKKAYAWONG et al. (2005).

Os ensaios de coagulação e floculação demonstraram que o polieletrólito quitosana atua melhor numa faixa de pH igual a 5,25 e concentração de quitosana de 400 mg/L conforme Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Percentual de extração de proteínas com quitosana

Ensaio	pH	Dosagem de quitosana (mg/L soro)	% de Extração das proteínas (%EP)
1	4,5	100	44
2	4,5	250	54
3	4,5	400	65
4	5,25	100	56
5	5,25	250	63
6	5,25	400	74
7	6,0	100	49
8	6,0	250	57
9	6,0	400	72

Os dados de extração demonstram que para o planejamento realizado o fator dosagem da quitosana parece estar limitado pelo valor máximo; a tendência leva a crer que aumentando-se a dosagem, é possível aumentar o percentual de extração.

A Figura 6.2 apresenta o gráfico referente à superfície de resposta do planejamento fatorial. Observa-se uma tendência de otimização na região em vermelho, o que sugere níveis operacionais da ordem de 400 mg/L de dosagem de quitosana e pH de 5,25.

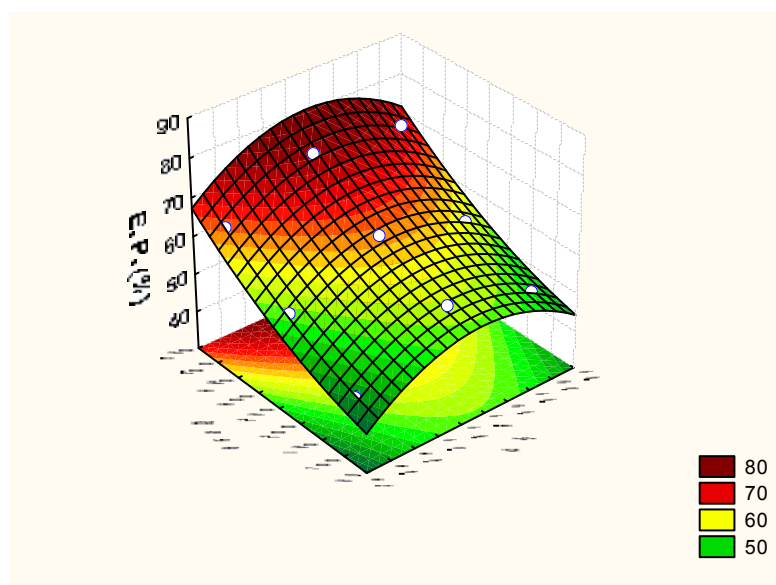


Figura 6.2: Superfície de resposta para a adsorção das proteínas com quitosana

A análise dos efeitos envolvidos no processo pode ser observada pelo diagrama de Pareto (Figura 6.3) onde pode ser constatado que o aumento da concentração de quitosana teve o efeito mais representativo na adsorção de proteínas.

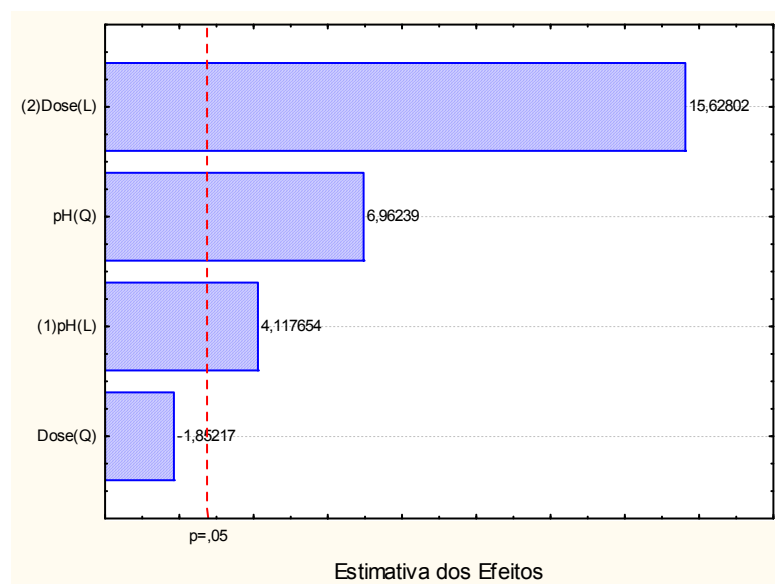


Figura 6.3: Diagrama de Pareto para os efeitos principais

A partir dos dados, o modelo foi ajustado na forma:

$$EP \% = 59,30 + 5,33. pH + 7,80. pH^2 + 20,22.Dose - 2,08.Dose^2 \quad (6.1)$$

Após o processo de floculação/coagulação com quitosana, a perda de lactose também foi avaliada. Os resultados mostraram que a ação da quitosana não representou problemas, tendo um nível de seleção de proteínas razoável, e com baixos índices de perda de lactose (6,9%), embora, tal resultado tenha sido superior ao obtido por JERÔNIMO (2003) que registrou perda de lactose de 3,3%. A técnica de extração de proteínas utilizando o agente coagulante quitosana mostrou-se bastante eficiente quando comparada a outras técnicas com o mesmo objetivo conforme Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Comparativo entre as técnicas utilizadas na adsorção de proteínas do soro de queijo.

Técnica utilizada	Proteínas (%)	Perdas em lactose (%)
<b>Floculação utilizando o agente coagulante quitosana em 3horas (presente trabalho)</b>	73,9	6,9
Floculação utilizando o agente coagulante quitosana em 3horas (JERÔNIMO, 2003)	88,8	3,3

Floculação utilizando o agente coagulante quitosana em 3 horas (VOGELLAR, 1998)	66,0	----
Adsorção com hidroxiapatita em 24 horas (SANTANA, 2003)	29,0	4,0
Tratamento térmico e adsorção em carvão ativado em 24 horas (SANTANA, 2003)	81,0	41,0
Ultrafiltração em fluxo contínuo (SANTANA, 2003)	60,0	90,0
Aquecimento a 95° C por 20 minutos (AMANTEA, 1990 apud JERÔNIMO, 2003)	75,0	10,0

Os resultados mostrados na Tabela 6.3 demonstram que a técnica de floculação/coagulação com quitosana é eficiente e seletiva. Além disso, outra vantagem está relacionada à manutenção da atividade das proteínas, pela ausência de processos de desnaturação os quais produzem alterações na estrutura da proteína. No processo de desnaturação a proteína original é forçada a perder a sua configuração funcional, tornando-se uma cadeia amorfa e não-funcional de aminoácidos.

### 6.3. Dessalinização do soro de queijo

Aproximadamente 3 litros de soro com uma vazão de 122 mL/min. alimentaram uma coluna empacotada com resina catiônica e posteriormente uma coluna empacotada com resina aniônica. A condutividade da amostra coletada foi periodicamente medida para garantir que a mesma não operasse saturada.

As condutividades elétricas antes e após o processo foram 6282 e 498  $\mu\text{s/cm}$ , representando uma diminuição de íons cloretos presentes no soro do queijo em 79%.

Observou-se que essa técnica demonstra ser eficiente na diminuição de íons cloretos na solução de soro. Entretanto, observou-se ainda a necessidade de aumentar o tempo de contato entre a solução e a resina para melhorar o percentual de remoção de íons.

## 6.4. Caracterização dos catalisadores

### 6.4.1. Difração de Raios X - DRX

Os resultados de difração de raios – X estão ilustrados na Figura 6.4 As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio da biblioteca do JCPDS (Internacional Center for Diffraction Data), onde se encontram as cartas cristalográficas de vários materiais.

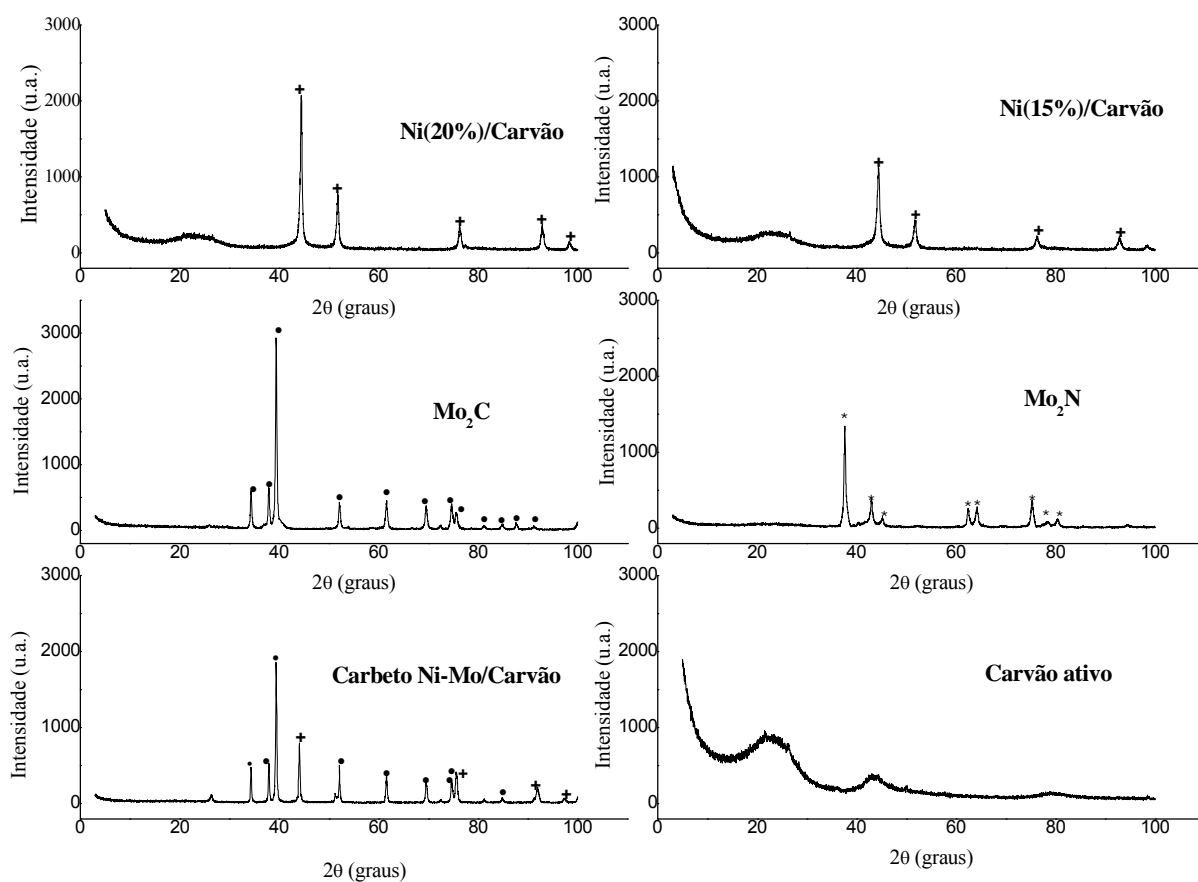


Figura 6.4: Difração de raios – X do carvão ativo e catalisadores sintetizados, símbolos: (+) Ni/Carvão ativo, (●)  $\text{Mo}_2\text{C}$  e (\*)  $\text{Mo}_2\text{N}$

O suporte catalítico, carvão ativo Carbomafra, apresentou estrutura amorfa constatado pela ausência de picos cristalinos conforme o esperado para um carvão vegetal.

Através da pesquisa nas cartas cristalográficas foi observado que os catalisadores Ni/Carvão ativo possuem estrutura cúbica (referência ICCD: 14-0020). O catalisador

Ni(15%)/Carvão ativo apresentou picos bem definidos em  $2\theta$ : 44,4 - 51,8 - 76,3 - 92,9 e 98,4. Para o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo os picos foram em  $2\theta$ : 44,5 - 51,8 - 76,3 - 92,9 e 98,4. Os dois catalisadores apresentaram picos de difração semelhantes diferenciando na intensidade fato que está relacionado à concentração do metal Níquel.

O carbeto  $\text{Mo}_2\text{C}$  possui estrutura ortorrômbica (referência ICCD: 79-0744 e 35 - 0787) e picos de cristalinidade bem definidos em  $2\theta$ : 34,30 – 37,91 – 39,40 – 52,08 – 61,59 – 69,52 – 74,61 – 75,57.

O nitreto  $\text{Mo}_2\text{N}$  possui estrutura tetragonal (referência ICCD: 75-1150) e picos de cristalinidade bem definidos em  $2\theta$ : 37,58 - 40,36 - 42,96 – 45,23 – 62,35 – 64,20 – 75,19 – 78,44 – 80,50 – 85,58 – 94,45.

Os catalisadores Ni/Carvão ativo,  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{Mo}_2\text{N}$  apresentaram uma única fase, já o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo apresentou difratograma característico das fases obtidas para o  $\text{Mo}_2\text{C}$  (referência ICCD: 35 – 0787) e picos de uma outra fase cristalina identificada nos padrões cristalográficos como a fase Ni/Carvão ativo (referência ICCD: 14-0020).

Com a finalidade de verificar o índice de ajuste do modelo experimental e o esperado, foi calculado o “S” (chamado de “goodness of fit”) que deve estar próximo de 1. Este é calculado através da fórmula  $S = R_{wp}/R_{exp}$ , onde  $R_{wp}$  é o fator de confiança ponderada do perfil e  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ .

ANTONIO (2006) cita em seus estudos que, embora, todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma.

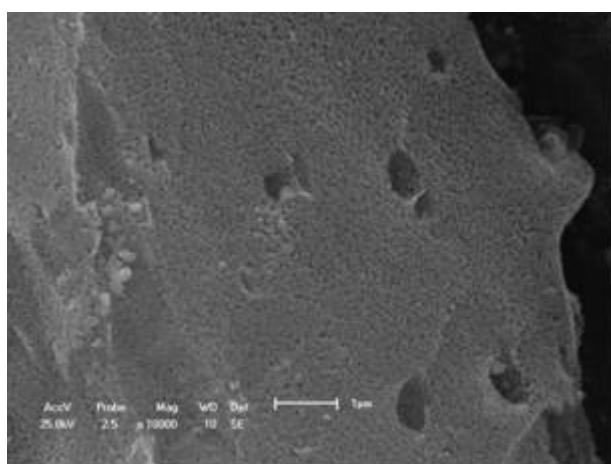
As larguras de pico a meia altura (FWHM) permitiram o cálculo do tamanho de partícula para cada plano atômico, no sentido perpendicular. Tais planos atômicos correspondem aos picos observados no difratograma da amostra. Verifica-se que o tamanho do cristalito apresentou valores próximos aos encontrados para o diâmetro médio obtido através da análise de granulométrica a laser. A Tabela 6.4 apresenta o resumo dos parâmetros obtidos para as amostras estudadas.

Tabela 6.4: Parâmetros obtidos a partir da estrutura dos catalisadores sintetizados

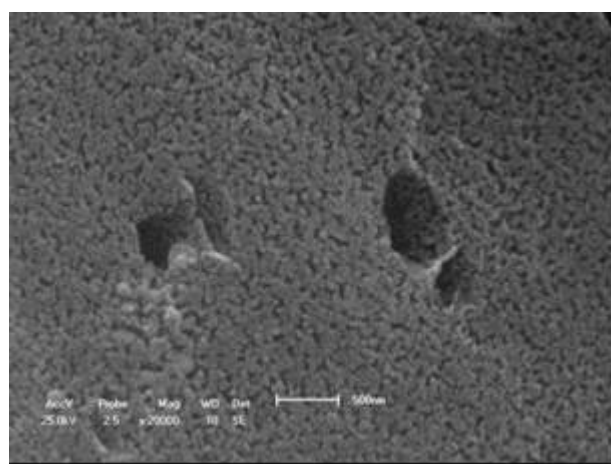
Materiais	Tamanho do cristalito (nm)	Referência ICCD	S	Parâmetros cristalográficos	
				Estrutura	Grupo espacial
Carvão ativado	69,97	75-0444	-	Rhombohedral	R-3m
Ni(20%)/Carvão	28,03	14-0020	2,55	Cúbica	Fm-3m
Ni(15%)/Carvão	41,86	14-0020	2,53	Cúbica	Fm-3m
Mo <sub>2</sub> C	31,32	79-0744	1,82	ortorrômbica	Pbcn
Mo <sub>2</sub> N	27,49	75-1150	1,75	Tetragonal	I41/amd
Carbeto Ni-Mo/Carvão	37,84	35-0787 (Mo <sub>2</sub> C) 14-0020 (Ni/C)	1,53		

#### 6.4.2. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do suporte, do precursor heptamolibdato de amônio e dos catalisadores estudados, estão mostradas nas Figuras 6.5 a 6.11. A análise permite, basicamente, uma visualização da morfologia desses materiais.



(a) aumento de 10.000x



(b) aumento de 20.000x

Figura 6.5: Micrografia para o carvão ativado aumentada

Os resultados apresentados na Figura 6.5 mostram que o suporte, carvão ativado, é constituído de macro e predominantemente micro poros. Regiões porosas são favoráveis ao fenômeno de adsorção, além de ser um indicativo de grande área superficial de contato.

Os catalisadores suportados em carvão ativado (Ni/Carvão ativo e carbeto Ni-Mo/Carvão ativo) foram obtidos pelo processo de impregnação úmida do metal com o suporte. Nas figuras dos catalisadores Ni/Carvão ativo e carbeto Ni-Mo/Carvão ativo pode ser observado partículas dos metais dispersas sobre a superfície do suporte.

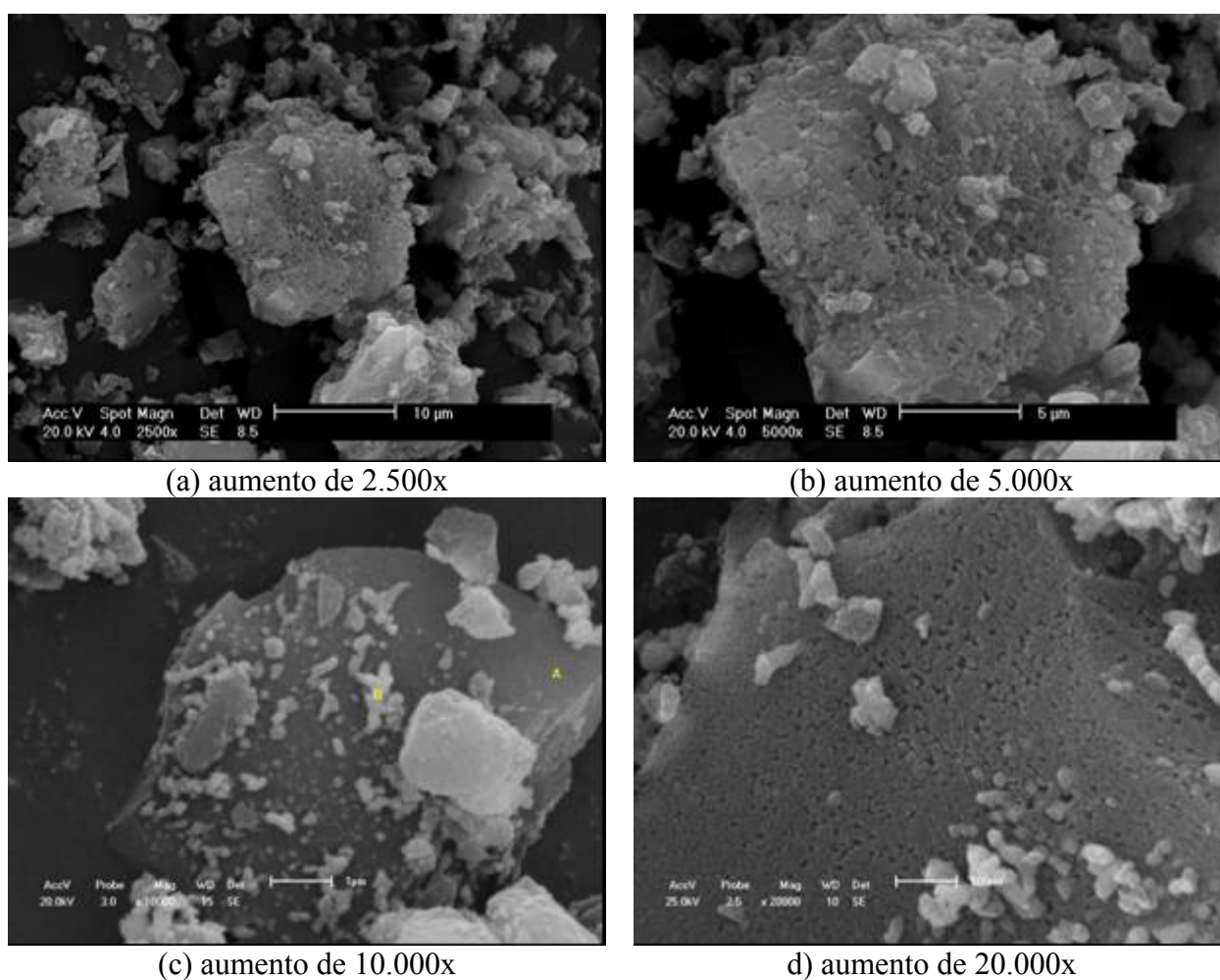
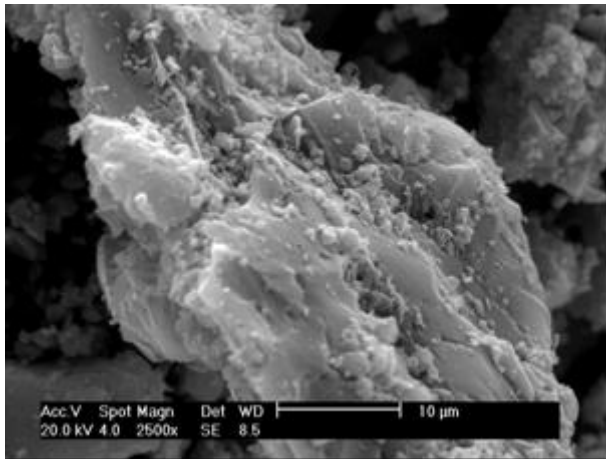
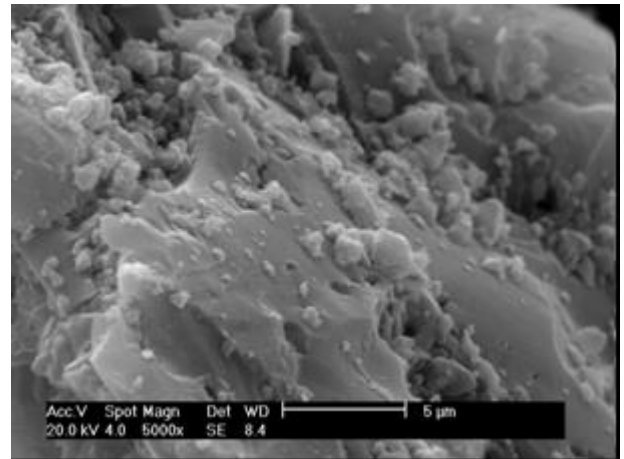


Figura 6.6: Micrografia para o catalisador Ni(15%)/Carvão ativo

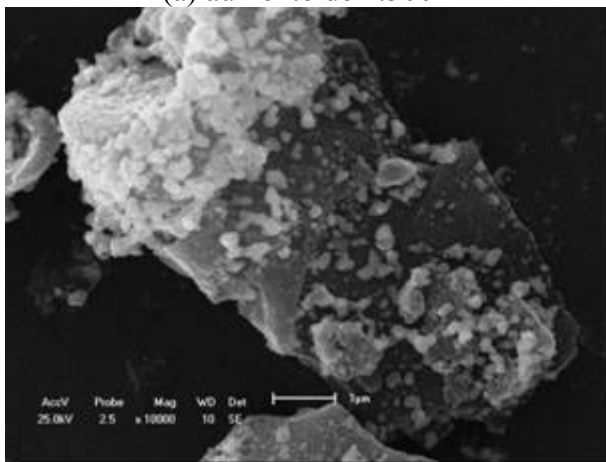




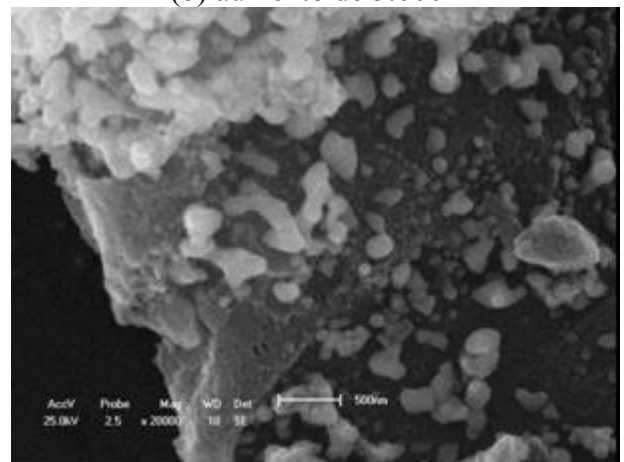
(a) aumento de 2.500 x



(b) aumento de 5.000x



(c) aumento de 10.000x



(d) aumento de 20.000x

Figura 6.7: Micrografia para o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo

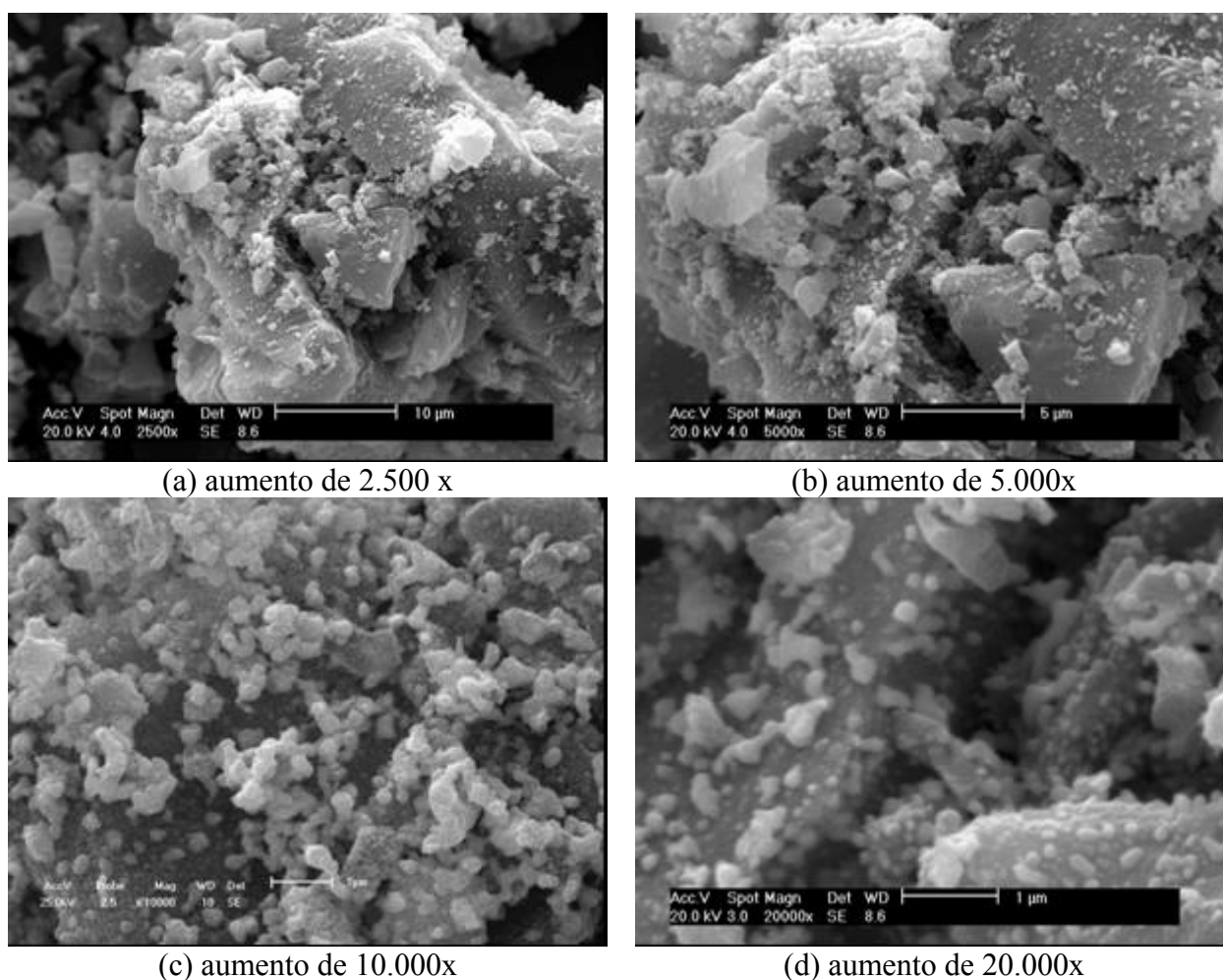


Figura 6.8: Micrografia para o carbeto bimetálico Ni-Mo/Carvão ativo

Os catalisadores carbetos e nitreto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{Mo}_2\text{N}$ ) foram sintetizados a partir do precursor heptamolibdato de amônio (Figura 6.9). As Figuras 6.10 e 6.11 mostram as micrografias obtidas para os resíduos após a decomposição – redução - carbonetação/nitretação.

Observa-se que o pó obtido após o processo de síntese apresentou partículas em nível de microestruturas formadas a partir de agregados de pequenas partículas, ou seja, a exposição do precursor a temperaturas de  $660^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  levou a um aumento do tamanho do cristalito.

Segundo informações citadas por OLIVEIRA (2003), o aumento da temperatura ocasiona uma maior atração eletrostática e uma maior agitação térmica favorecendo o crescimento nos diâmetros médios dos cristalitos e o estado de aglomeração. Estas informações estão de acordo com SANTOS et al. (2007) os quais também citaram que temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e conseqüentemente formação de pós com partículas maiores.

O método de preparação levou a formação da fase, mas não evitou a formação de aglomerados. Tais informações podem ser observadas comparando as micrografias eletrônicas de varreduras (MEV) das Figuras 6.9, 6.10, e 6.11 e o tamanho médio dos cristaliticos dos catalisadores sintetizados e o precursor heptamolibdato de amônio. Ainda Segundo OLIVEIRA (2003), estes fatos podem ser minimizados através de moagens sucessivas por longos períodos de tempo em moinhos de alta energia.

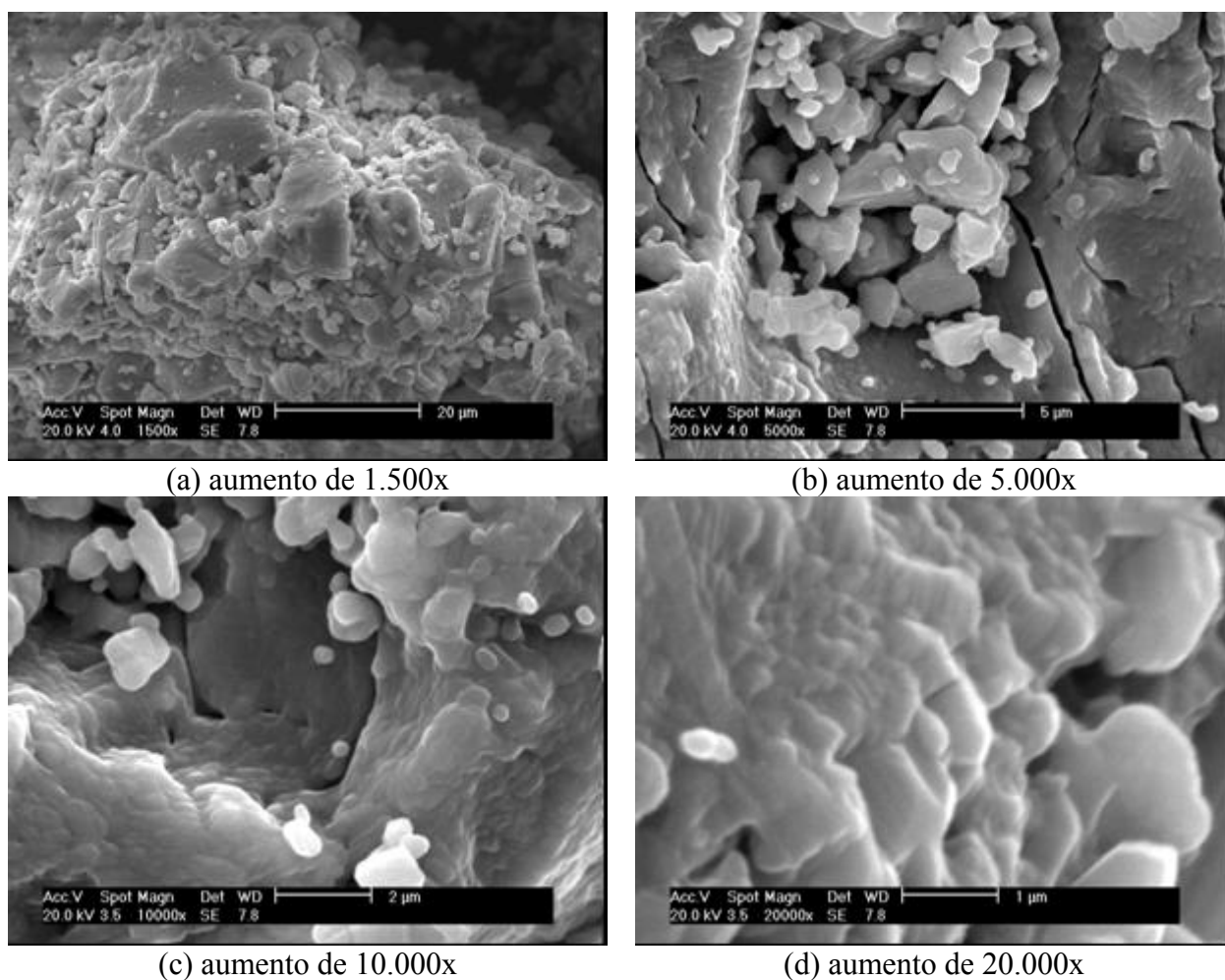


Figura 6.9: Micrografia para o heptamolibdato de amônio

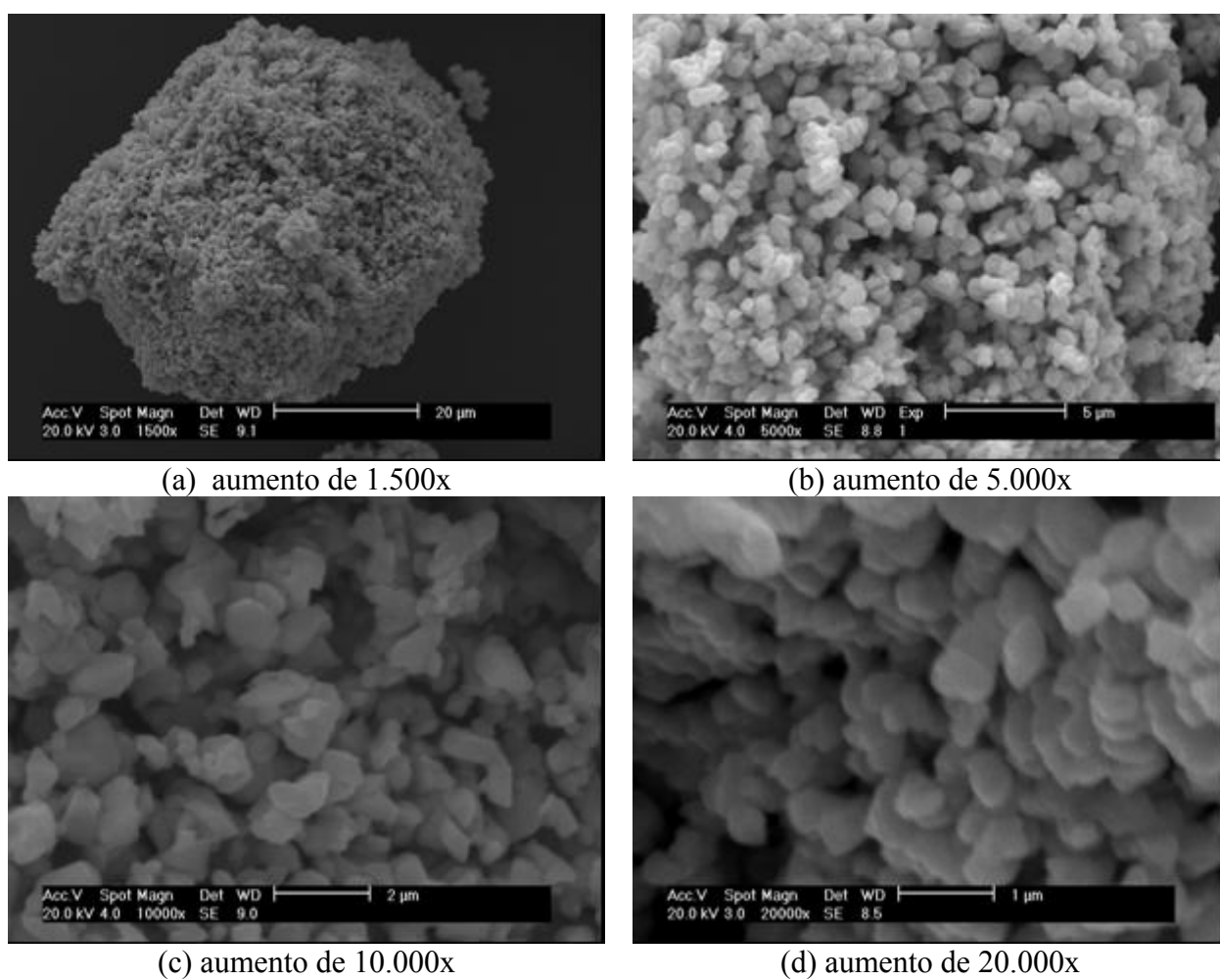


Figura 6.10: Micrografia para o catalisador Mo<sub>2</sub>C

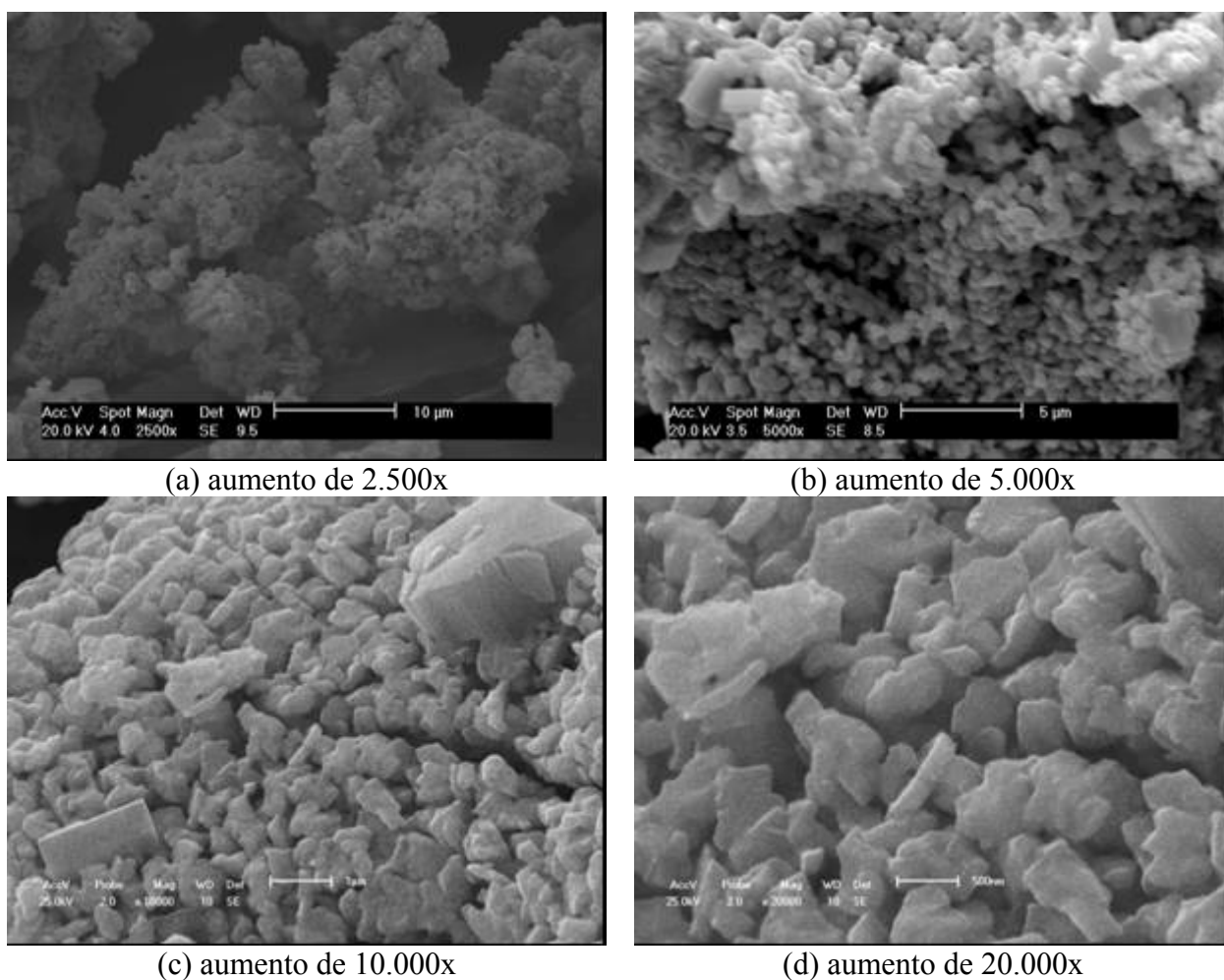


Figura 6.11: Micrografia para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{N}$

### 6.4.3. Fluorescência de Raios - X - FRX

A pureza dos catalisadores Ni(20%)/Carvão ativo, Ni(15%)/Carvão ativo,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  e o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo sintetizados, foi determinada por Fluorescência de Raios - X (FRX) a qual permitiu identificar os principais elementos metálicos que compõe as amostras, tal como apresentado na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Percentuais dos resultados da análise de Fluorescência de Raios - X para os catalisadores

<b>Elementos</b>	<b>Ni(20%)/Carvão</b>	<b>Ni(15%)/Carvão</b>	<b>carbeto Ni-Mo</b>	<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	<b>Mo<sub>2</sub>N</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>suportado (%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
Mo	n.d.	n.d.	50,647	86,057	93,202
S	n.d.	n.d.	5,562	13,943	6,531
Ni	97,506	97,099	43,615	n.d.	n.d.
Fe	0,451	0,506	0,176	n.d.	n.d.
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,119
Ga	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,093
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,054
K	1,681	2,260	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,123	0,135	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0,238	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. = não detectado

Pela Tabela 6.5, observa-se que traços de outros metais foram encontrados, porém, os valores são, na maioria, irrelevantes para o propósito deste trabalho.

A concentração dos metais foi determinada pela técnica de fluorescência de Raios - X, a qual se baseia na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas pelos elementos presentes nas amostras quando esta é submetida a um feixe primário de Raios - X.

O processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento e a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta forma, a energia da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação das espécies metálicas presentes na amostra. Além disso, a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, o que torna possível a obtenção de informações que possam ser utilizadas para fins quantitativos.

#### 6.4.4. Distribuição dos diâmetros médios das partículas

A distribuição do diâmetro médio das partículas foi determinada por um analisador de diâmetro de partículas a laser, pois a análise granulométrica por peneiramento é insatisfatória

para partículas de diâmetro abaixo de 80  $\mu\text{m}$ . O resultado das análises de distribuição granulométrica do precursor, do suporte e dos catalisadores com os respectivos diâmetros médios são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Distribuição granulométrica do carvão ativo, heptamolibdato de amônio e catalisadores sintetizados.

	<b>Diâmetro (10%) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro (50%) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro (90%) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Heptamolibdato de amônia	2,35	8,46	24,4	11,23 (78,4%)* 2,40 (21,6%)*
Carvão ativado	10,86	65,73	162,3	65,73 (100%)*
Ni(20%)/Carvão	7,69	37,07	101,3	37,07 (100%)*
Ni(20%)/Carvão	6,03	39,48	163,8	59,38 (74,1%)* 7,08 (25,9%)*
Mo <sub>2</sub> C	6,06	27,54	103,0	27,54 (100%)*
Mo <sub>2</sub> N	8,16	30,91	162,7	30,91 (100%)*
carbeto Ni-Mo/Carvão	8,90	42,28	118,4	42,28 (100%)*

\* porcentagem da massa de amostra

Os histogramas de distribuições granulométricas são mostrados nas Figuras 6.12 a 6.18.

A curva granulométrica da amostra do precursor heptamolibdato de amônia é ilustrada na Figura 6.12. Observa-se que a curva de tamanhos das partículas não tem a forma de uma distribuição estatística normal, já que apresenta dois picos distintos caracterizando uma distribuição bimodal, ou seja, verificou-se para esse caso dois diâmetros médios de partículas sendo que em 78,4% da concentração de partículas o diâmetro médio foi de 11,2  $\mu\text{m}$  e em 21,6% o diâmetro médio obtido foi de 2,40  $\mu\text{m}$ . No volume acumulado, 50% da concentração apresentou diâmetros menores a 8,5  $\mu\text{m}$  e 90% apresentou diâmetros menores que 24,4  $\mu\text{m}$ .

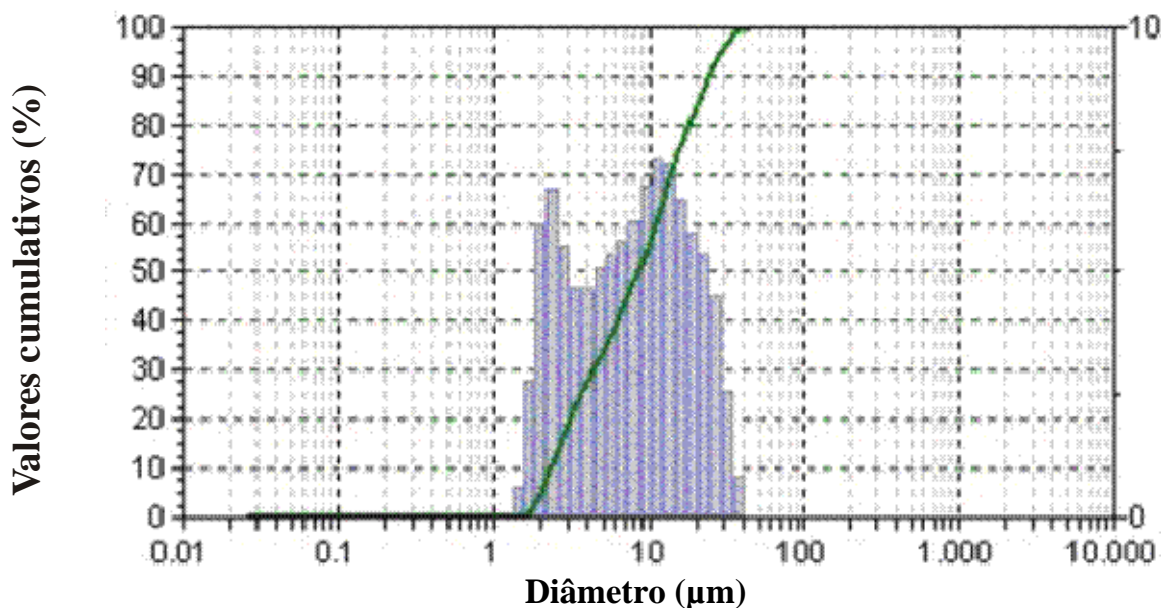


Figura 6.12: Distribuição dos diâmetros das partículas para o precursor heptamolíbdate de amônia.

A análise granulométrica do suporte carvão ativo mostrou que 90% de sua massa apresentou diâmetros inferiores a 162,3  $\mu\text{m}$  e 50% apresentou diâmetros inferiores a 65,7  $\mu\text{m}$ . A amostra apresentou pico único (distribuição unimodal). O diâmetro médio das partículas do suporte foi de 65,7  $\mu\text{m}$ .

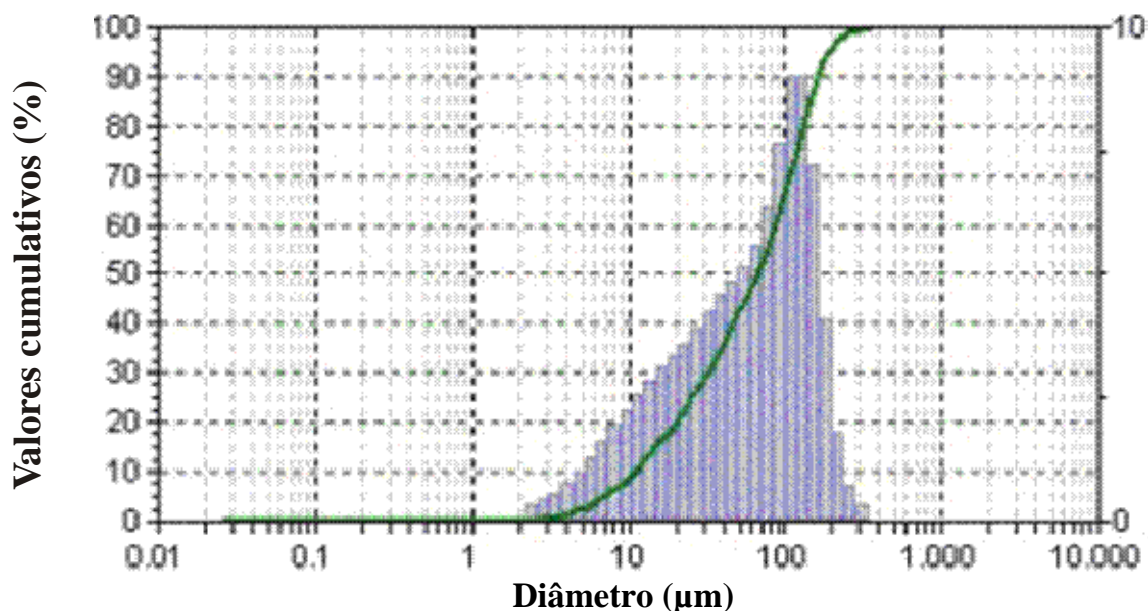


Figura 6.13: Distribuição dos diâmetros das partículas para o suporte carvão ativado

A distribuição granulométrica do catalisador Ni(20%)/Carvão ativo teve característica unimodal sendo que em 50% da concentração de partículas apresentou diâmetros abaixo de



37,1  $\mu\text{m}$  e para uma concentração de 90%, as partículas apresentaram um diâmetro abaixo de 101,3  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio verificado no total das partículas foi de 37,1  $\mu\text{m}$ .

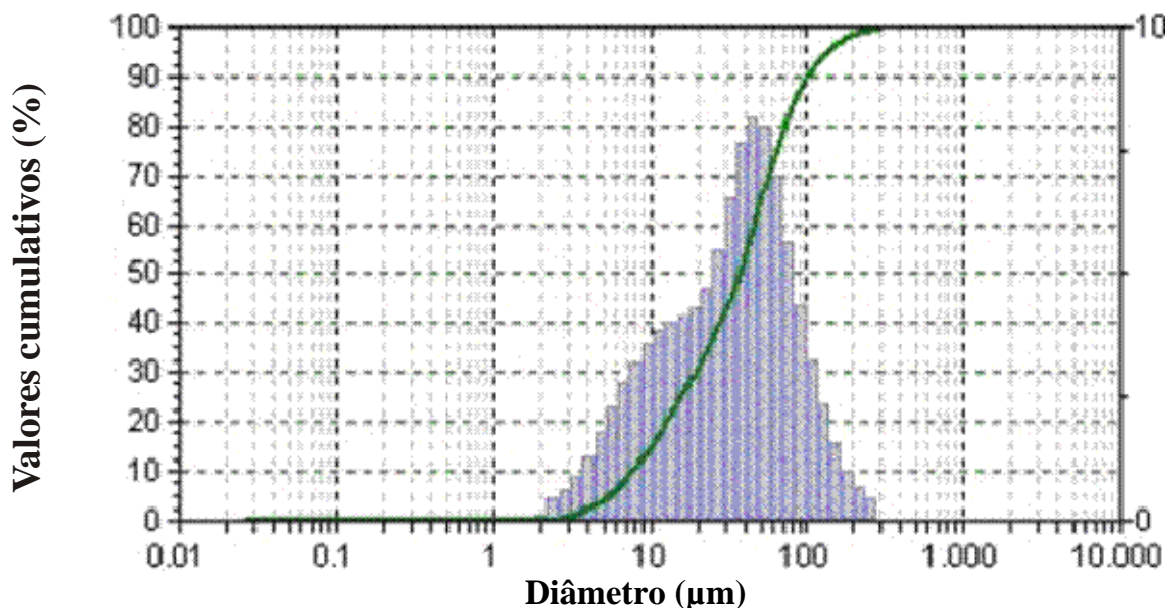


Figura 6.14: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo

A distribuição granulométrica para o catalisador Ni(15%)/Carvão ativo apresentou distribuição bimodal com característica que se distancia da forma de uma distribuição normal. No volume acumulado, 50% das partículas apresentaram diâmetros inferiores a 39,5  $\mu\text{m}$  e 90% apresentou diâmetros inferiores a 163,8  $\mu\text{m}$ . Em relação ao diâmetro médio, 25,9 % das partículas apresentou diâmetro médio de 7,08  $\mu\text{m}$  concentrado na fração de finos. O restante da amostra, ou seja, 74,1% apresentou diâmetro médio de 59,4  $\mu\text{m}$ .

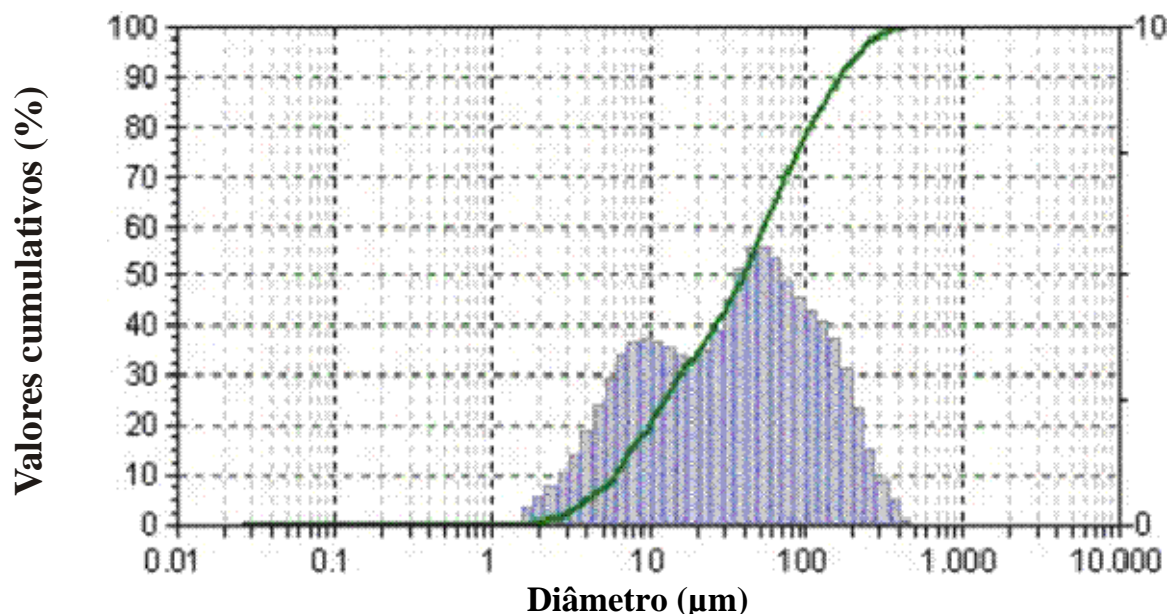


Figura 6.15: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador Ni(15%)/Carvão ativo

As amostras do carvão Ni-Mo/Carvão ativo apresentaram em 50% do volume diâmetros inferiores a 42,28  $\mu\text{m}$  e em 90% diâmetros inferiores a 118,4  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio obtido no volume total de amostra foi de 42,28  $\mu\text{m}$ .

Os catalisadores Ni(20%)/Carvão ativo, Ni(15%)/Carvão ativo e o carvão Ni-Mo/Carvão ativo apresentaram uma distribuição granulométrica com partículas predominantemente menores que a distribuição obtida para o suporte carvão ativo. Isto provavelmente ocorreu porque a distribuição granulométrica das amostras suportadas incluem partículas provenientes sais metálicos (nitrato de níquel e heptamolibdato de amônia) usados no processo de síntese, relativamente menores, dispostas sobre as partículas do suporte relativamente maiores. De acordo com MARTINELLI (2007) a difração é que torna possível o cálculo dos diâmetros equivalentes na técnica da granulometria a laser. Sendo que este cálculo ocorre nas bordas das partículas e as distribuições resultantes apresentam contribuição dominante das partículas do suporte.

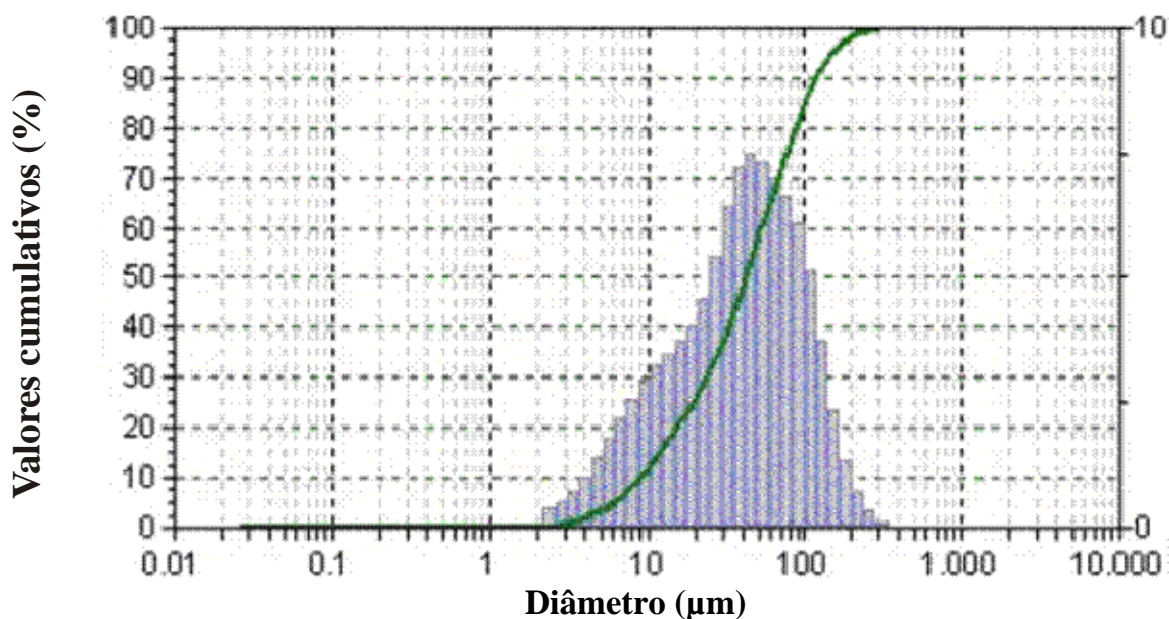


Figura 6.16: Distribuição dos diâmetros das partículas para o carvão Ni-Mo/Carvão ativo

A distribuição granulométrica do catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}$  possui característica também unimodal. Na distribuição dos diâmetros das partículas foi verificado que 50% da amostra possui diâmetros menores que  $27,54 \mu\text{m}$  e 90% menores que  $103,0 \mu\text{m}$ . O diâmetro médio no total das partículas foi de  $27,54 \mu\text{m}$ .

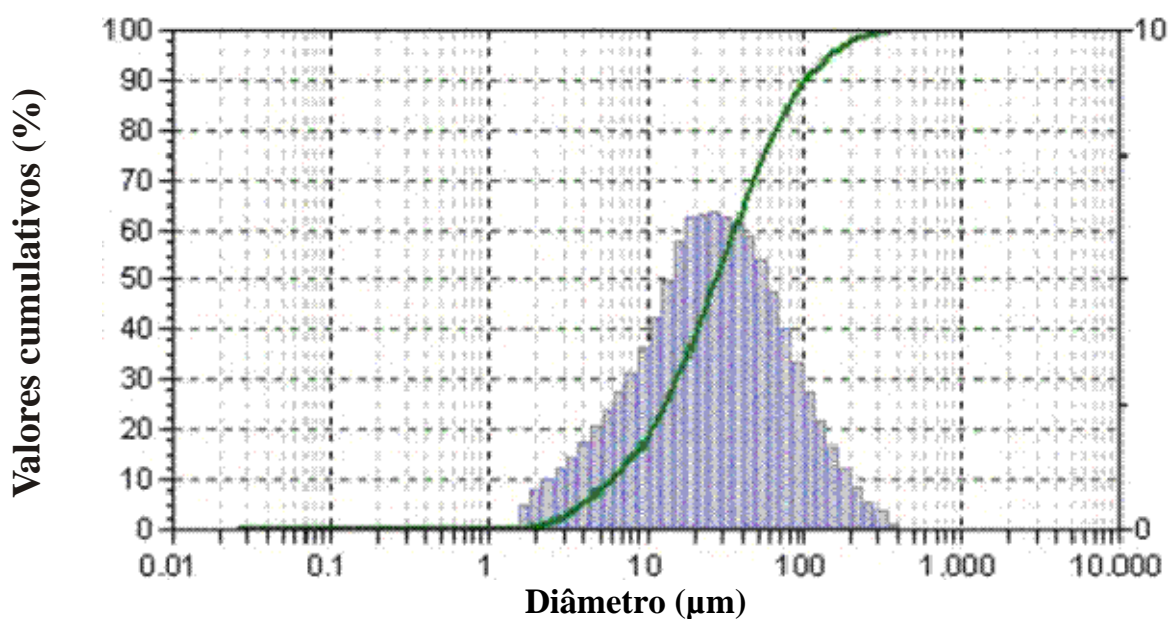


Figura 6.17: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}$

A distribuição de tamanho para as amostras  $\text{Mo}_2\text{N}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$  apresentou regiões de granulometria semelhantes. Na distribuição granulométrica do  $\text{Mo}_2\text{N}$  50% da amostra foi constituída por partículas inferiores a  $30,91 \mu\text{m}$  e 90% foi constituída por partículas inferiores a  $162,7 \mu\text{m}$ . O diâmetro médio obtido para amostra foi de  $30,91 \mu\text{m}$ . Embora uma parte da

amostra (distribuição cumulativa  $D_{90}$ ) tenha sido superior ao encontrado para o  $\text{Mo}_2\text{C}$  os diâmetros médios foram próximos.

Também se observou que as amostras de  $\text{Mo}_2\text{N}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$  apresentaram distribuição granulométrica bastante superior aos valores obtidos para o heptamolibdato de amônia. Isto sugere que a temperatura de síntese promoveu diferenças significativas na distribuição do tamanho das partículas de tais catalisadores. Estes resultados confirmam as imagens de MEV, onde pode ser visualizado que as amostras de  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{Mo}_2\text{N}$  são formadas por um aglomerado de partículas.

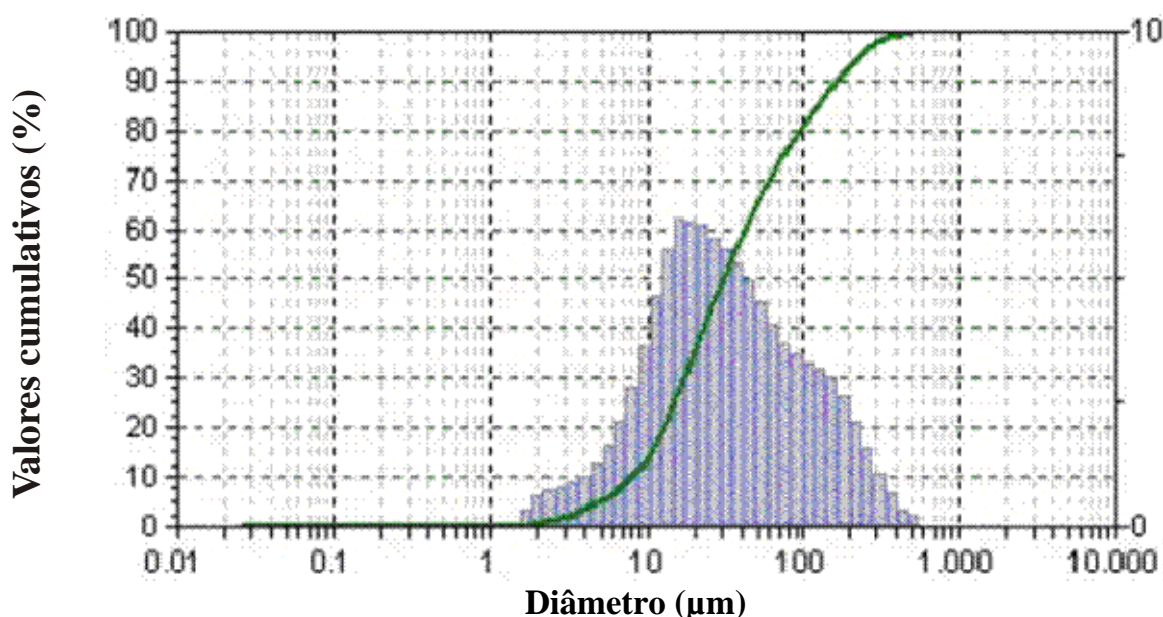


Figura 6.18: Distribuição dos diâmetros das partículas para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{N}$

#### 6.4.5. Área superficial específica - B.E.T

Na Tabela 6.7 encontram-se os valores de área superficial específica obtida para os catalisadores sintetizados no presente estudo.

Os resultados de B.E.T confirmam as microscopias MEV realizadas para os sólidos em estudo, onde foi constatado que o carvão ativo é um material altamente microporoso sendo esta característica um indicativo de elevada área superficial. Como pode ser observado, o carvão utilizado como suporte catalítico, bem como os catalisadores suportados apresentam uma elevada área superficial, decrescendo de acordo com a presença do metal no suporte.

Tabela 6.7: Área superficial específica dos catalisadores

<b>Material</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
Carvão ativo	604
Ni(15%)/Carvão ativo	561
Ni(20%)/Carvão ativo	507
Carbeto Ni-Mo/Carvão	469
Mo <sub>2</sub> C	40
Mo <sub>2</sub> N	90

Os resultados de área específica para o carvão ativo estão dentro da faixa informada pelo fabricante (Carbomafra/S.A.) o qual registra que o carvão ativo tem área específica variando de 500 a 1200 m<sup>2</sup>/g.

Os resultados obtidos para o suporte carvão ativado e catalisador Ni(20%)/Carvão ativo estão próximos aos valores obtidos por FERNANDES (2001) que registrou em seus estudos valores de 564 m<sup>2</sup>/g e 513 m<sup>2</sup>/g para o carvão ativo Carbomafra e catalisador Ni(20%)/Carvão ativo respectivamente. Já a área específica do catalisador Ni(15%)/Carvão ativo ficou abaixo do valor encontrado por ALMEIDA (2002) que relatou um valor de 698 m<sup>2</sup>/g para tal catalisador. CABRAL (2006) também estudou o catalisador de níquel suportado em carvão ativado Carbomafra verificando que o catalisador Ni(5%)/Carvão apresentou área específica de 714m<sup>2</sup>/g. Provavelmente a variação de área específica pode estar relacionada ao lote do carvão ativo fornecido pelo fabricante.

Para o catalisador Mo<sub>2</sub>C, os valores de área específica (40 m<sup>2</sup>/g) estão dentro da faixa de resultados obtidos por VOLPE e BOUDART (1985); LEE et. al. (1987); CHOI et al. (2000) e ESPINOSA (2008) os quais obtiveram para tal catalisador uma área específica de 51 m<sup>2</sup>/g; 60m<sup>2</sup>/g; 49 m<sup>2</sup>/g e 28 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

O catalisador Mo<sub>2</sub>N também apresentou área específica dentro da faixa obtido por alguns autores. HADDIX et al. (1987), RAMANATHAN e OYAMA (1995), ZHANG et al. (1999) os quais obtiveram área específica de 134 m<sup>2</sup>/g, 80m<sup>2</sup>/g e 100 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

#### 6.4.6. Análise de absorção atômica para o catalisador Ni/Carvão ativo

Com o objetivo de avaliar a perda do metal níquel impregnado no carvão ativado após reação de hidrogenação da lactose para o catalisador Ni/Carvão ativo, o teor de níquel no suporte foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica e comparado com o teor após o processo de redução, ou seja, o catalisador fresco (não utilizado na reação de hidrogenação). Os resultados são apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Análises por espectrofotometria de absorção atômica para Ni/Carvão após redução e após reação catalítica.

	Ni(15% )/Carvão (% de Ni)	Ni(20% )/Carvão (% de Ni)
Catalisador após redução	14,7	19,5
Catalisador após reação	12,6	18,3

Os resultados das análises de absorção atômica mostram que aproximadamente 14,3 % de níquel para o catalisador Ni(15%)/Carvão ativo migrou para o meio reacional contra 6,15 % para o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo.

Recomenda-se para tentar minimizar a lixiviação do metal para o meio reacional, avaliar outros tempos de impregnação e/ou calcinação na síntese do catalisador. Por outro lado, em estudos realizados por FERNANDES (2001) na hidrogenação da glicose para produção de sorbitol utilizando Ni(20%)/Carvão ativo, foi observado que aumentando o tempo de impregnação dos catalisadores de 72 horas para 96 horas não houve diferenças significativas na reação de hidrogenação em estudo. O autor registrou ainda que os resultados levaram a crer que uma interação mais efetiva do metal com o suporte, pode diminuir a disponibilidade de elétrons, enfraquecendo a adsorção da glicose e/ou hidrogênio.

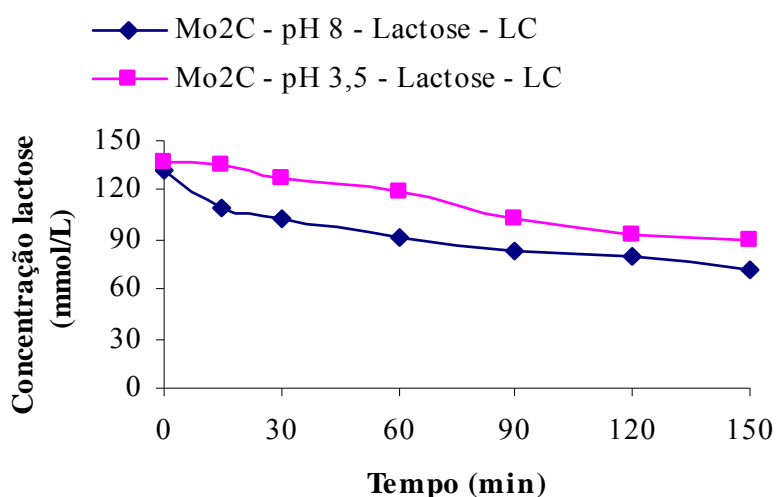
#### 6.5. Estudo da atividade dos catalisadores sintetizados

Os catalisadores preparados foram avaliados em reator leito de lama com base na reação de hidrogenação da lactose. O sistema foi operado a 120 °C, pressão de 68 atm, velocidade de agitação de 500 rpm e razão %lactose/catalisador = 3,6. Tais condições foram escolhidas com base nos estudos de SANTANA (2003) que as consideraram como ótimas no processo de hidrogenação da lactose para obtenção de lactitol.

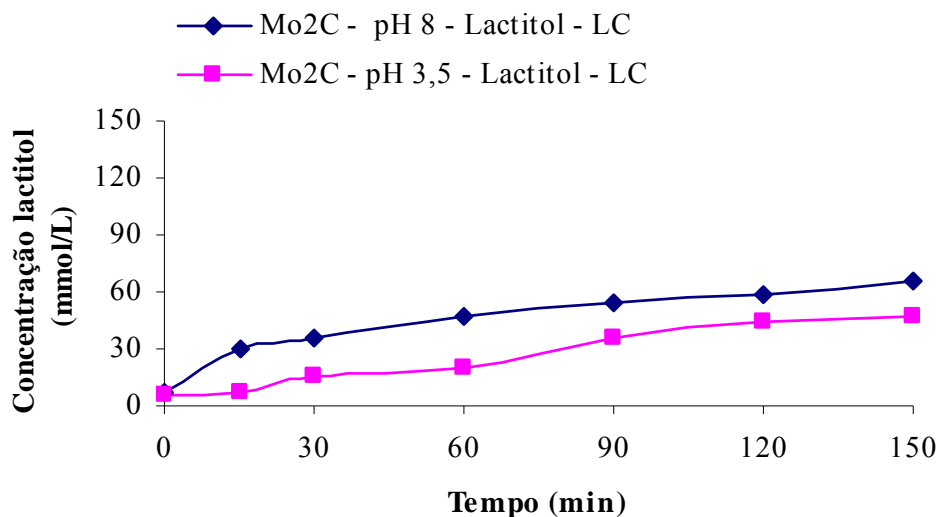
Soluções de lactose comercial bem como presente no soro de queijo, antes e após a diminuição dos teores de proteínas e íons cloretos, foram hidrogenadas no reator tendo seus produtos analisados por cromatografia líquida – HPLC, evidenciando o consumo da lactose e sua transformação em lactitol.

### 6.5.1. Influência do pH na hidrogenação da lactose

Testes catalíticos foram realizados com o objetivo de avaliar a influência do pH no processo de hidrogenação. Segundo TOKAREV et. al. (2007) o processo catalítico é sensível a parâmetros como o pH e a razão para essa sensibilidade está relacionada com a estrutura da dupla camada formada na superfície metálica do catalisador. A Figura 6.19 ilustra as curvas comparativas entre o Mo<sub>2</sub>C em pH 3,5 e pH 8.



(a) Consumo de lactose



(b) Produção de lactitol

Figura 6.19: Hidrogenação da lactose comercial utilizando Mo<sub>2</sub>C em pH 3,5 e pH 8; 68 atm; 120 °C; C<sup>o</sup><sub>L</sub> = 142 mmol/L.

Nesta reação foi estudado a influencia do pH do meio em 3,5 e 8. Para obtenção do pH 8 a solução de lactose comercial foi corrigida com hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH). Quanto a acidez do pH 3,5, ela foi própria da solução após adição do carbeta Mo<sub>2</sub>C.

De acordo com os resultados experimentais, observa-se, em 150 minutos de reação, uma conversão de lactose em lactitol de 46% com o catalisador Mo<sub>2</sub>C em pH 8, enquanto que o mesmo catalisador em pH 3,5 permitiu uma conversão de 33%. Os resultados mostram que o pH exerceu uma influência apreciável na atividade do catalisador, já que houve um aumento de 39% no rendimento do lactitol com a elevação do pH.

Uma explicação para tal comportamento é que em baixos valores de pH pode haver uma tendência a um aumento da densidade de cargas positivas na superfície do catalisador e sob estas condições a adsorção em metais é dificultada devido à concorrência com os íons H<sup>+</sup>. Com a elevação do pH, a densidade de carga negativa na superfície do adsorvente aumenta, resultando em uma menor repulsão eletrostática entre a superfície e o íon metálico. Este comportamento pode levar a uma menor concorrência entre o próton e o metal pelo mesmo grupo funcional e como consequência ocorrer um aumento da adsorção.



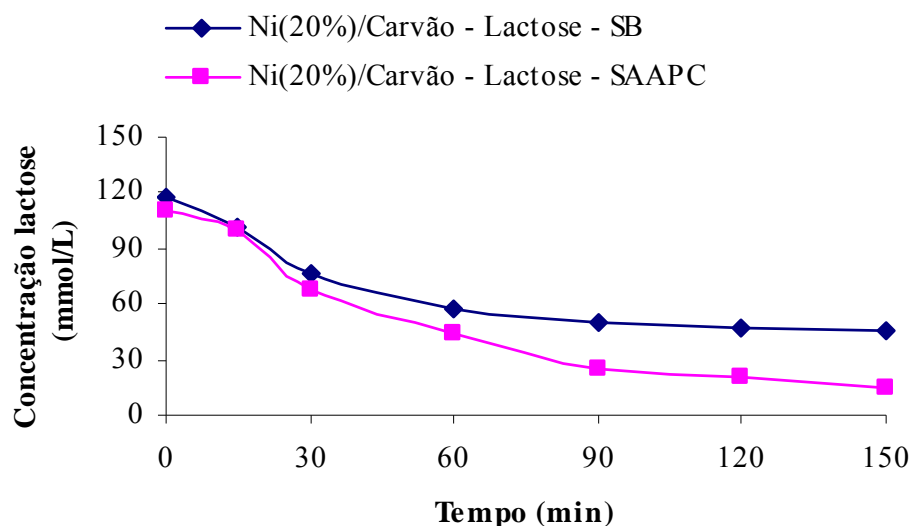
### 6.5.2. Influência das proteínas e íons cloretos na conversão da lactose em lactitol.

Com o objetivo de avaliar a influência dos íons cloretos e das proteínas na atividade do catalisador, amostras de soro bruto e amostra de soro com 26% de proteínas e 21% de íons cloretos remanescentes, foram hidrogenadas empregando os catalisadores Ni(20%)/Carvão ativo e o carbeto Ni-Mo/Carvão seguindo a mesma metodologia utilizada para a solução de lactose comercial. Nas Figuras 6.20 e 6.23 são apresentados os resultados da conversão da lactose do soro em lactitol em tais condições.

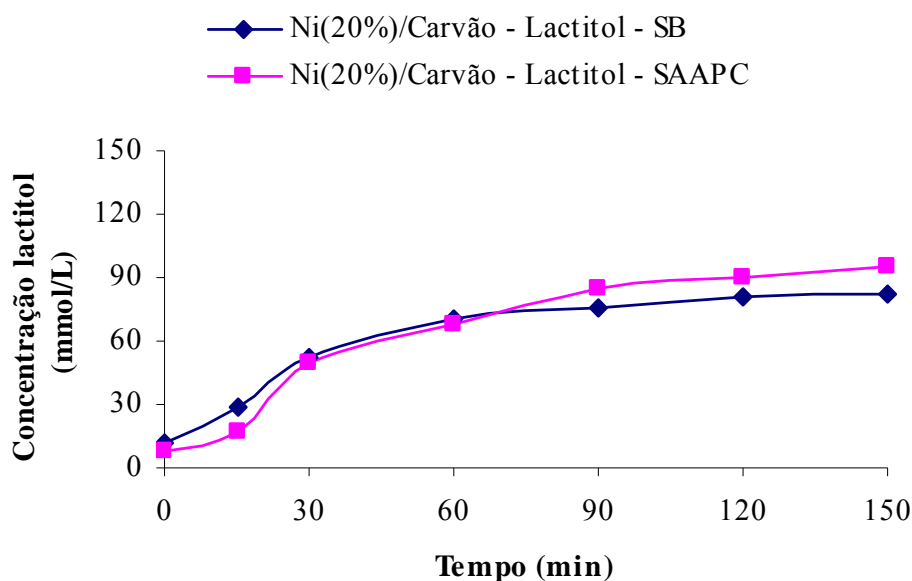
As Figuras 6.20 e 6.21 mostram resultados de conversão obtidos utilizando a lactose do soro bruto e soro após diminuição das proteínas e íons cloretos.

Após 150 minutos, foi obtido para o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo 80% de lactitol na reação realizada com o soro após adsorção de proteínas e íons cloretos e 64% de lactitol quando se utilizou o soro bruto apontando um aumento, portanto, de 25%.

Para o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo, os resultados experimentais mostraram uma produção de lactitol de 34% para o soro após adsorção de proteínas e íons cloretos e 20% para o soro bruto representando uma diferença de 70% entre as duas reações.

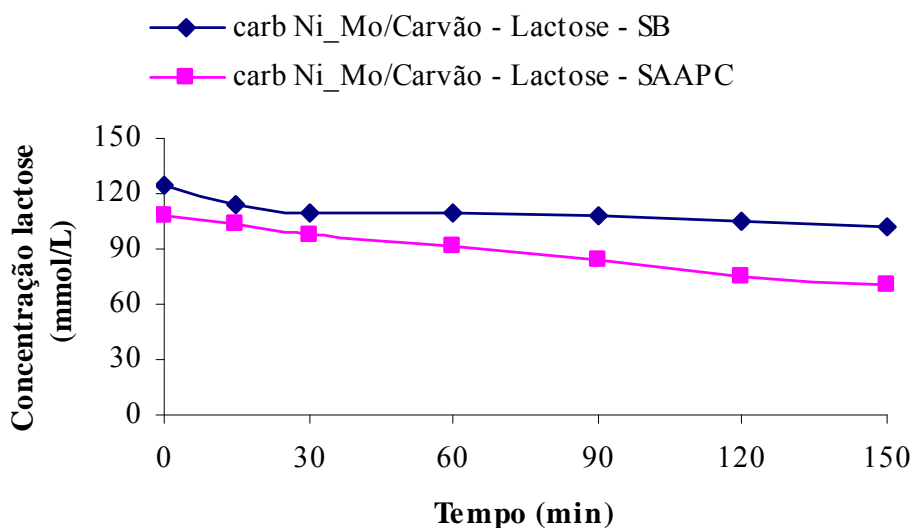


(a) Consumo de lactose

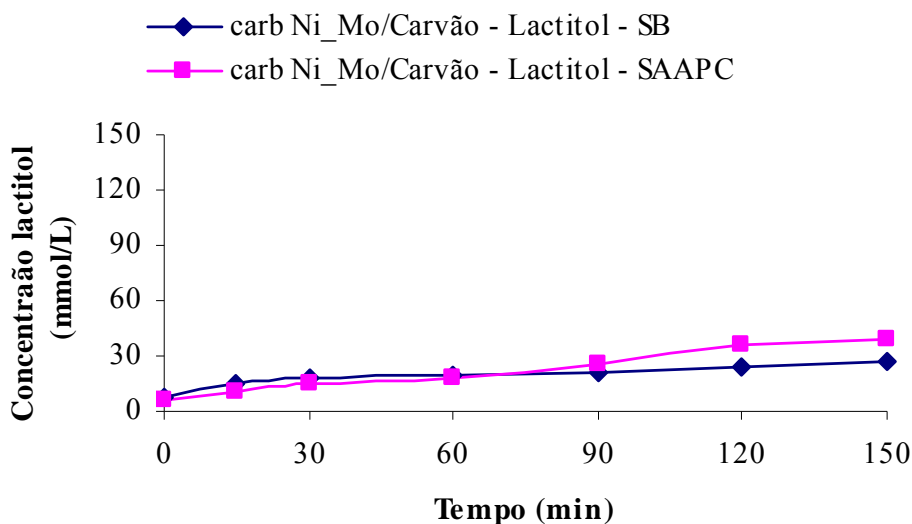


(b) Produção de lactitol

Figura 6.20: Hidrogenação da lactose do soro com Ni(20%)/Carvão; 68 atm; 120 °C;  $C_{L\text{SB}} = 133 \text{ mmol/L}$   $\therefore C_{L\text{SAAPC}} = 120 \text{ mmol/L}$ ; SB = soro bruto (pH 5,8)  $\therefore$  SAAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos (pH 6,3)



(a) Consumo de lactose



(b) Produção de lactitol

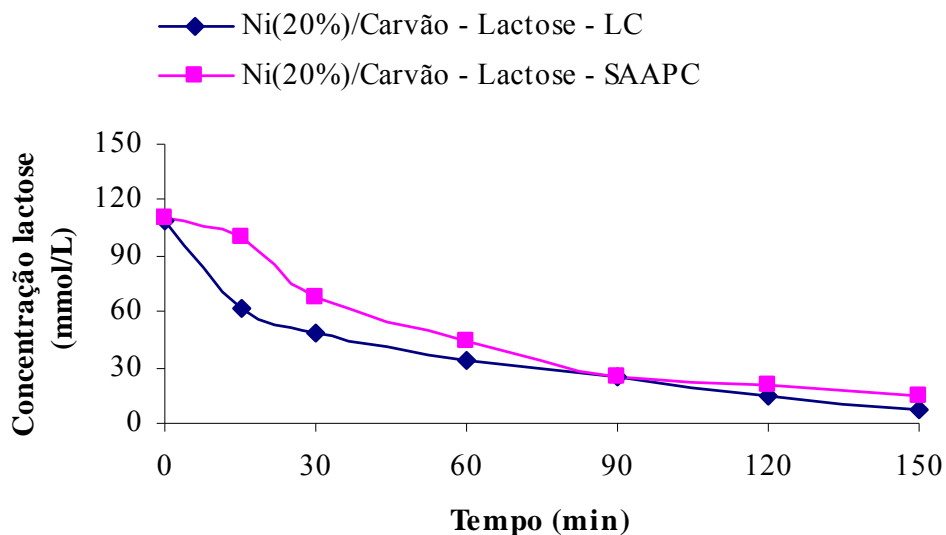
Figura 6.21: Hidrogenação da lactose soro com carbeto Ni-Mo/Carvão ativo; 68 atm; 120 °C;  $C_{L\ SB}^{\circ} = 133 \text{ mmol/L}$   $\therefore C_{L\ SAAPC}^{\circ} = 120 \text{ mmol/L}$ ; SB = soro bruto (pH =6,3):. SAAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos (pH =6,5).

Os resultados referentes às curvas do lactitol no processo de hidrogenação realizado com a lactose comercial e a lactose presente no soro com diminuição dos teores de proteínas e íons cloretos são apresentados nas Figuras 6.22 e 6.23.

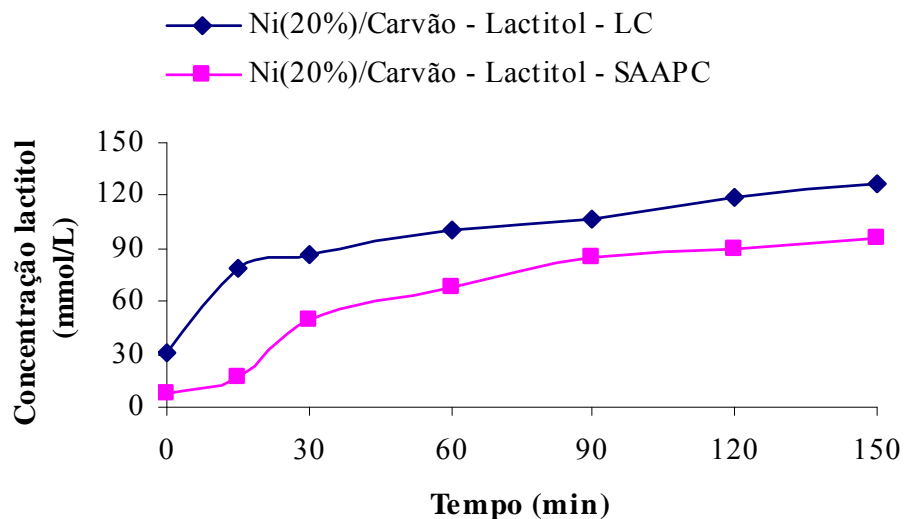
Comparando os resultados de produção do lactitol com o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo, tem-se 90% de lactitol utilizando lactose comercial e 80% quando se utilizou o soro com proteínas e cloretos remanescentes indicando uma diferença de 13% entre as duas reações.

Para o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo, o rendimento em lactitol foi de 38% utilizando a lactose comercial e 34% empregando o soro com menores teores de proteínas e cloretos mostrando, portanto, uma diferença de 12%.

Tais resultados sugerem que o rendimento em lactitol sofre influencia das proteínas e íons cloretos remanescentes, os quais provavelmente ocupam os sítios ativos do catalisador diminuindo sua atividade. Ressalta-se a necessidade de em estudos futuros avaliar separadamente estes efeitos.



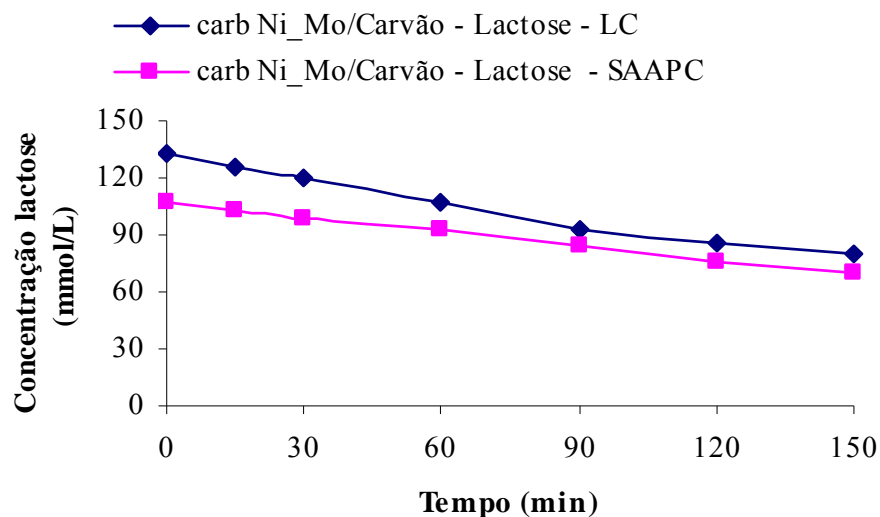
(a) consumo de lactose



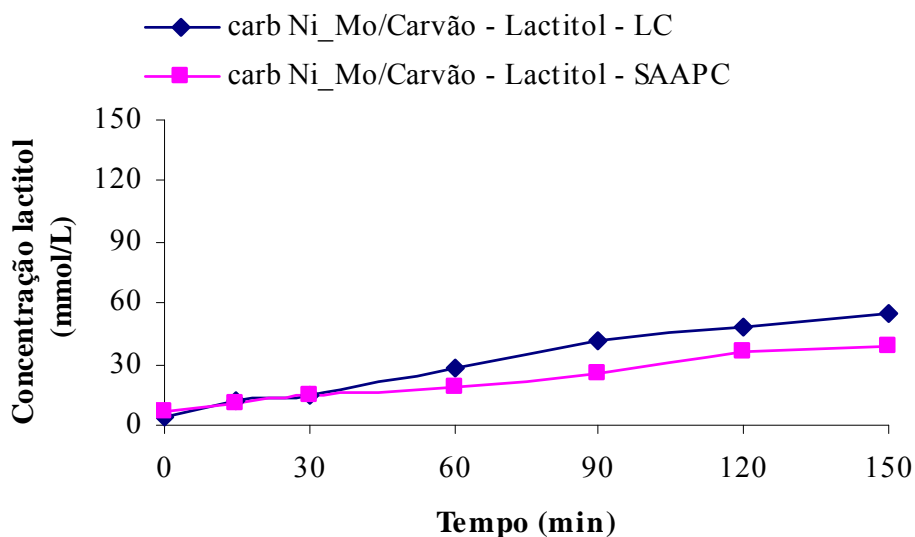
(b) produção de lactitol

Figura 6.22: Hidrogenação da lactose com Ni (20%)/Carvão ativo; 68 atm; 120 °C;

$C^{\circ}_L = 142 \text{ mmol/L} \therefore C^{\circ}_{LSAAPC} = 120 \text{ mmol/L}$ ; LC = lactose comercial (pH = 6)  $\therefore$  SAAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos (pH = 6,3).



(a) consumo de lactose



(b) produção de lactitol

Figura 6.23: Hidrogenação da lactose com carbeto Ni-Mo/Carvão ativo; 68 atm; 120 °C  
 $C^{\circ}_L = 142 \text{ mmol/L} \therefore C^{\circ}_{LSAAPC} = 120 \text{ mmol/L}$ ; LC = lactose comercial (pH = 7,0)  $\therefore$  SAAPC = soro após adsorção de proteínas e cloretos (pH = 6,5).

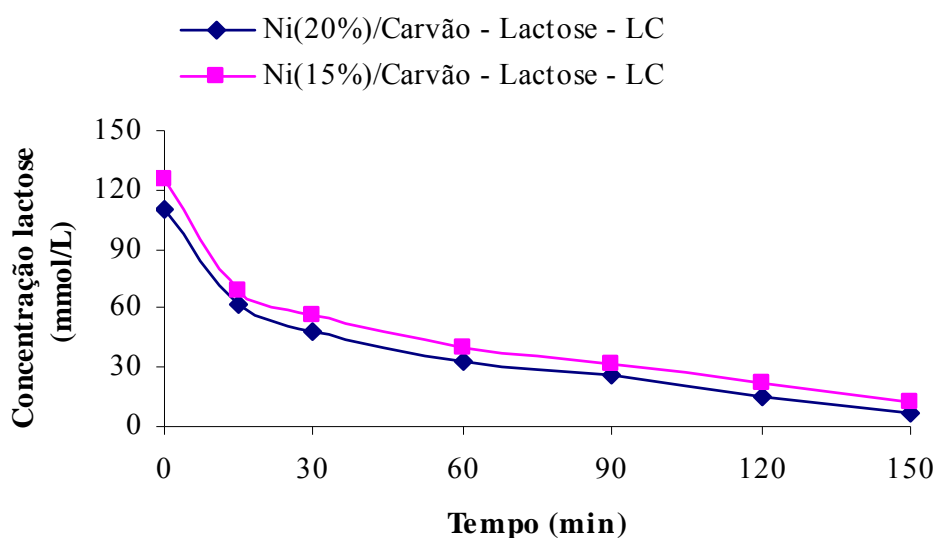
Quando se analisa os gráficos principalmente das figuras 6.20, 6.21 e 6.22, observa-se que as curvas de conversões de lactose são relativamente próximas, mas as curvas de produção de lactitol são apresentadas com uma diferença nitidamente maior. Provavelmente, este comportamento pode estar relacionado à formação de subprodutos diferentes de lactitol e que não foram identificados pela análise de cromatografia líquida HPLC.

### 6.5.3. Efeito da concentração de níquel no catalisador

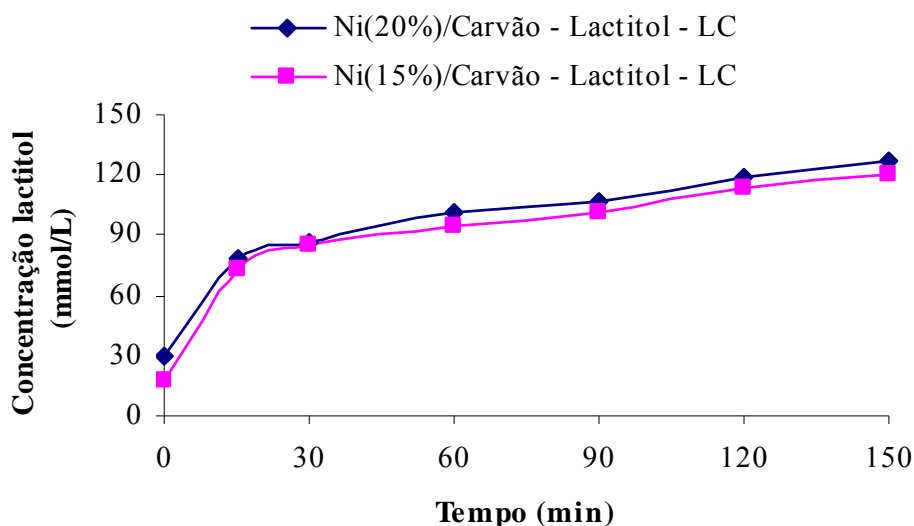
A fase metálica também foi avaliada no presente trabalho (Figura 6.24) utilizando o catalisador Ni/Carvão ativo com teores de níquel 15% e 20 %. Os resultados mostram que para o catalisador 20% de níquel é obtida uma conversão de lactose em lactitol da ordem de 90,0% contra uma conversão de 84,0 % para o catalisador com 15 % de níquel. Acredita-se que uma maior perda do níquel para o meio aquoso referente ao catalisador com 15 % conduziu a uma menor conversão da lactose quando comparado ao catalisador com maior teor de níquel.

Apesar de a conversão ser um pouco mais elevada para o catalisador 20 % de níquel aos 150 minutos de reação e observando-se a aproximação das duas curvas experimentais, tanto para a lactose como para o lactitol, constata-se que a hidrogenação foi limitada para o catalisador com 15 % de níquel.

O efeito do teor de níquel (10% e 20 %) na reação de hidrogenação de glicose em sorbitol foi evidenciado por FERNANDES (2001) o qual obteve rendimentos maiores para o catalisador com 20 % de Níquel.



(a) consumo de lactose

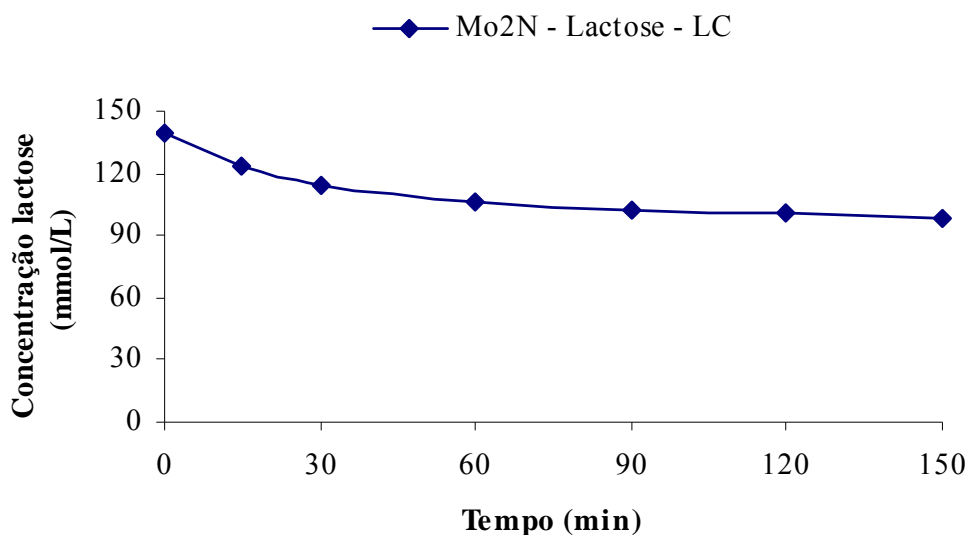


(b) produção de lactitol

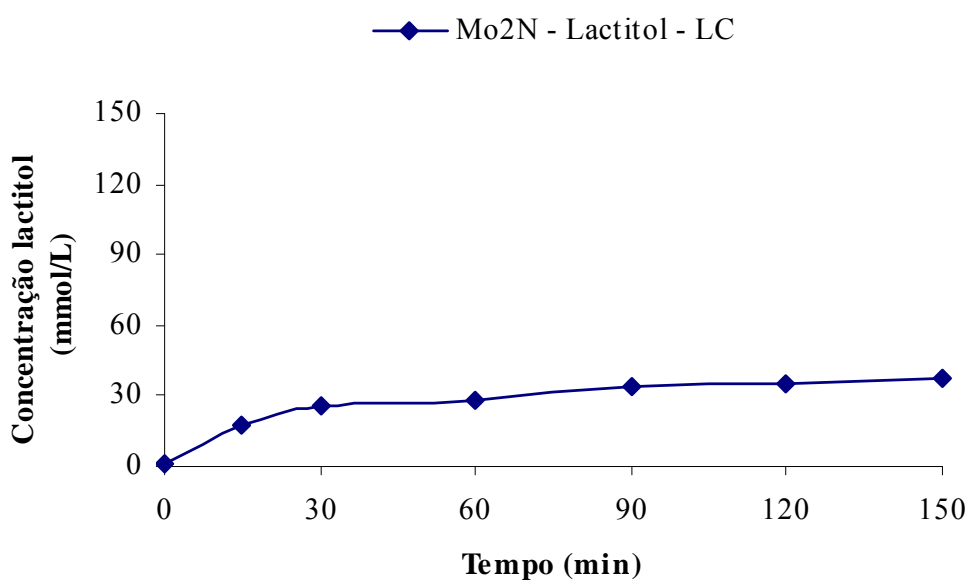
Figura 6.24: Influência do teor de níquel no catalisador Ni/Carvão ativo na hidrogenação da lactose comercial (pH = 6,0); 68 atm; 120 °C -  $C_L = 142$  mmol/L

#### 6.5.4. Avaliação do $Mo_2N$ na conversão da lactose em lactitol

Testes catalíticos também foram realizados com o catalisador  $Mo_2N$  (figura 6.25) utilizando lactose comercial em pH do meio reacional igual a 4,5. Os resultados obtidos foram inferiores em relação aos outros catalisadores, embora, a área específica tenha sido maior quando comparada ao  $Mo_2C$ . Esse comportamento leva a crer que o catalisador a base de nitreto provavelmente não apresenta boa atividade em meio ácido. Ressalta-se a necessidade de estudar o comportamento desse catalisador frente às reações de hidrogenação, em outros valores de pH do meio reacional.



(a) consumo de lactose



(b) produção de lactitol

Figura 6.25: Reação de hidrogenação da lactose utilizando catalisador  $\text{Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ ; 68 atm;  $120\text{ }^\circ\text{C}$  -  $C^\circ_{\text{L}} = 142\text{ mmol/L}$

## 6.6. Modelagem cinética

Os resultados experimentais obtidos na hidrogenação da lactose para obtenção de lactitol envolvendo a fase gasosa, sólida e líquida serviram de base à representação do



comportamento cinético do processo para tempos de reação de 0 a 150 minutos, temperatura de 120°C sob pressão de 68 atm.

O modelo cinético fenomenológico heterogêneo foi desenvolvido de acordo com as hipóteses de Langmuir-Hinshelwood e foi avaliado, confrontando-se as concentrações experimentais quantificadas do reagente lactose e produto lactitol. Através das curvas teóricas geradas foram obtidas as constantes cinéticas da reação.

As Figuras 6.26 a 6.35 ilustram a comparação entre os valores experimentais e calculados pelo modelo cinético para os catalisadores utilizados no presente estudo. Os resultados mostram uma boa concordância entre o modelo proposto e os valores experimentais.

Os resultados encontrados nas figuras abaixo através do modelo cinético foram elaborados para os seguintes experimentos:

- Hidrogenação da Lactose comercial, catalisador Mo<sub>2</sub>C e pH = 3,5
- Hidrogenação da Lactose comercial, catalisador Mo<sub>2</sub>C e pH = 8,0
- Hidrogenação da Lactose comercial, Carbetto Ni-Mo/Carvão ativo e pH = 7,0
- Hidrogenação da Lactose do soro bruto, carbetto Ni-Mo/Carvão ativo e pH = 6,3
- Hidrogenação do soro após diminuição dos teores das proteínas e íons cloretos, carbetto Ni-Mo suportado e pH = 6,5
- Hidrogenação da lactose comercial, catalisador Mo<sub>2</sub>N e pH = 4,5
- Hidrogenação da lactose comercial, catalisador 20% Ni/Carvão ativo e pH = 6,0
- Hidrogenação do soro bruto, catalisador 20% Ni/Carvão ativo e pH = 5,8
- Hidrogenação da lactose do soro bruto após diminuição dos teores das proteínas e íons cloretos, catalisador 20% Ni/C e pH = 6,3
- Hidrogenação da lactose comercial, catalisador Ni(15%)/Carvão ativo e pH = 6

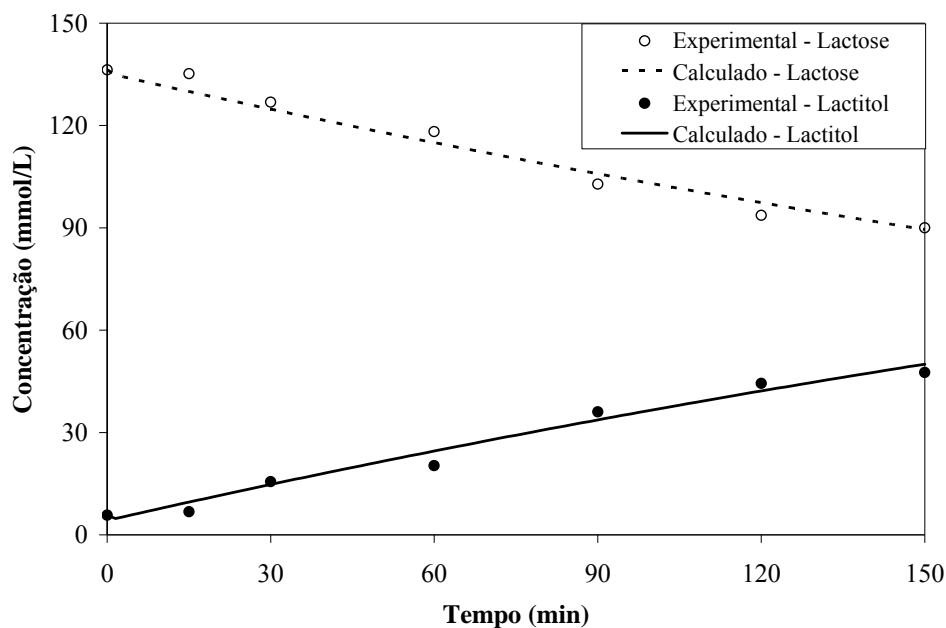


Figura 6.26: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}$  em pH 3,5.

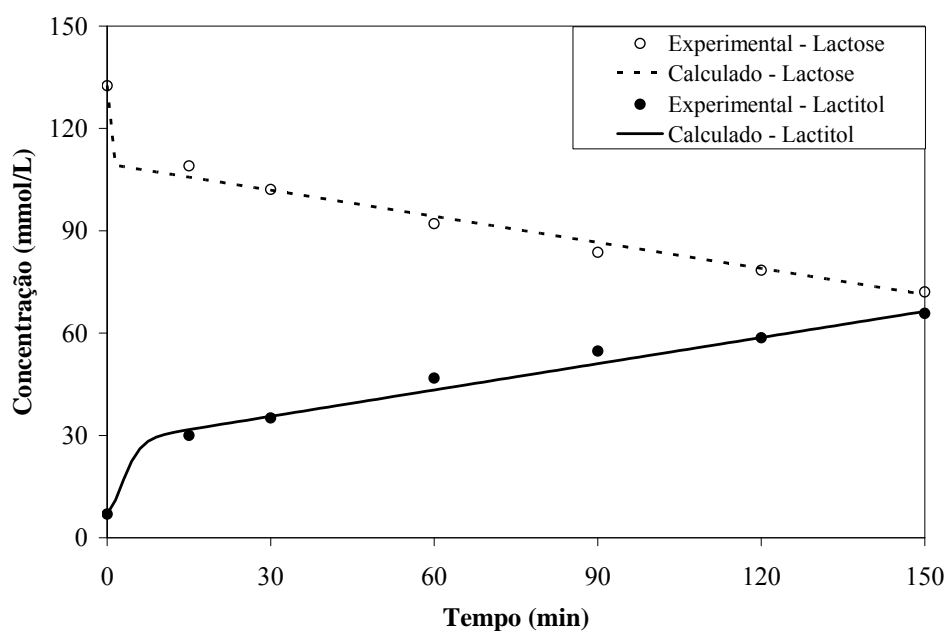


Figura 6.27: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}$  no meio reacional em pH 8.

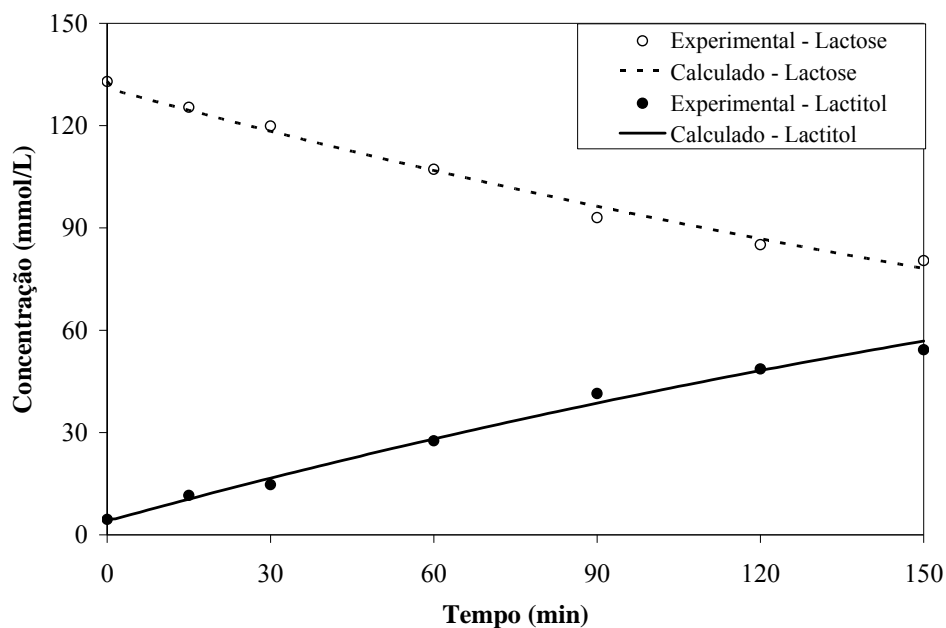


Figura 6.28: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o carbetto Ni-Mo/Carvão ativo em pH = 7,0

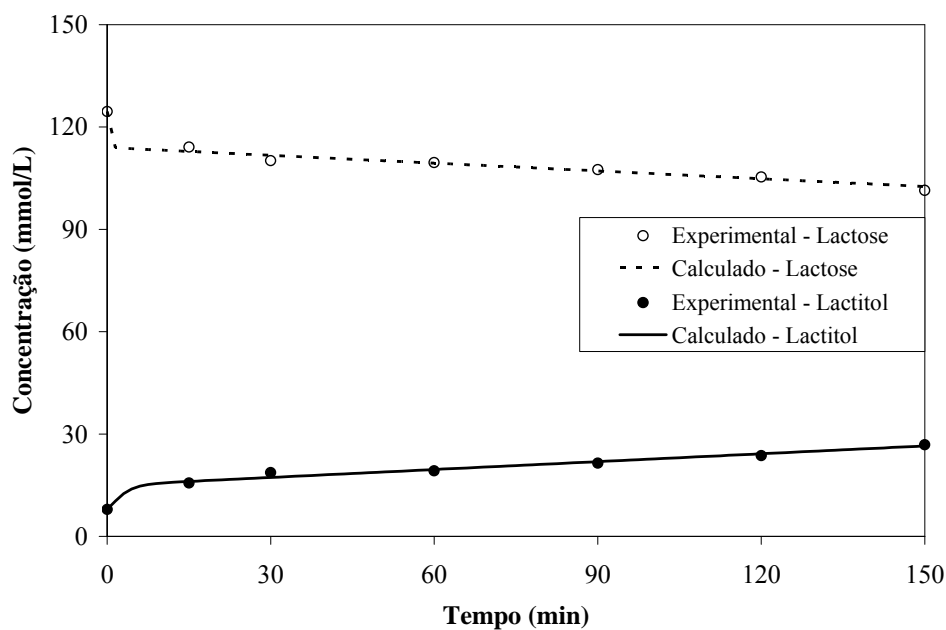


Figura 6.29: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro bruto utilizando o carbetto Ni-Mo/Carvão ativo em pH = 6,3.

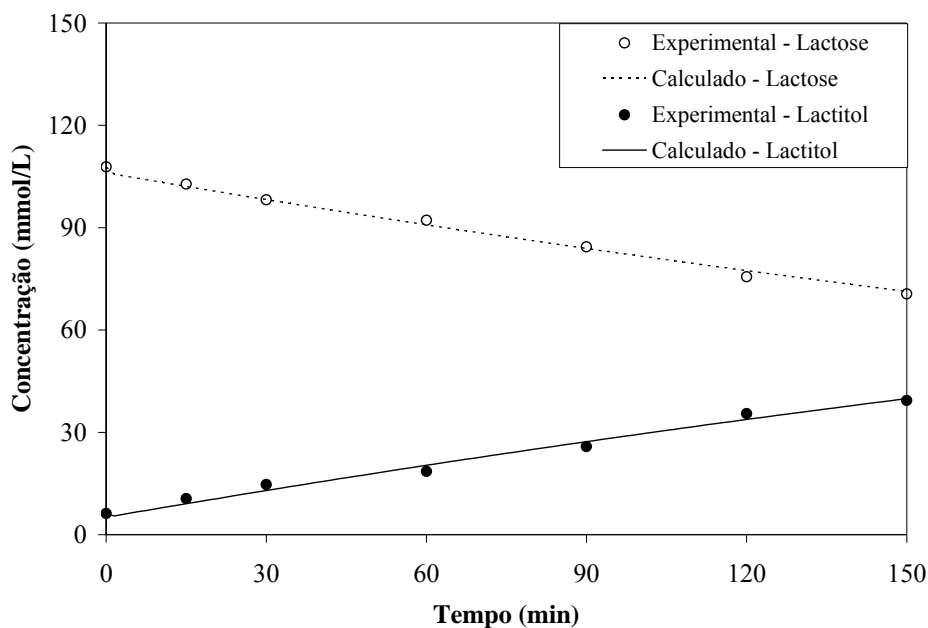


Figura 6.30: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro após adsorção das proteínas e íons cloretos utilizando o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo em pH = 6,5

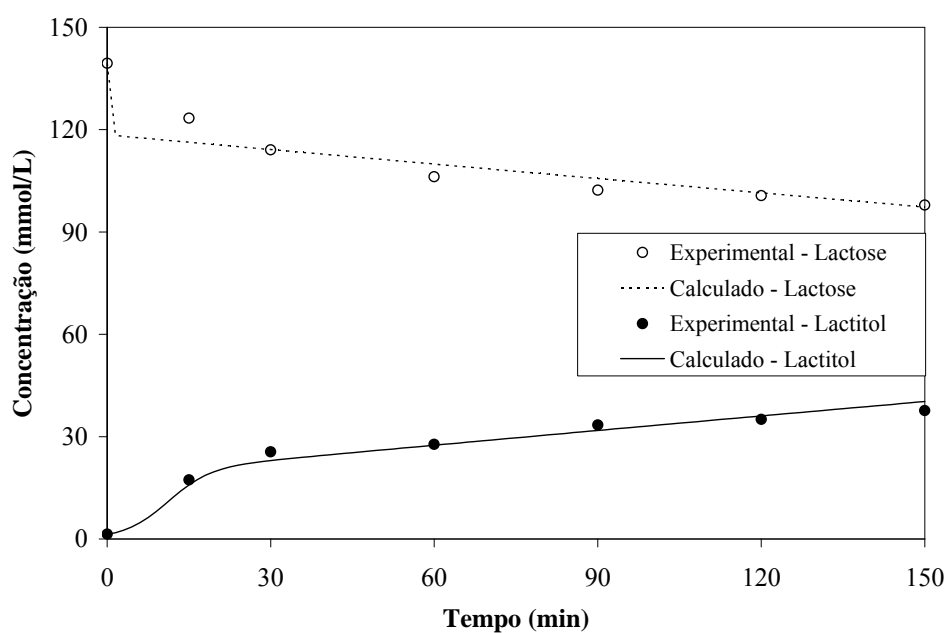


Figura 6.31: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Mo<sub>2</sub>N em pH = 4,5.

A Tabela 6.9 apresenta os valores das constantes de velocidade de reação determinadas por otimização do modelo proposto para os catalisadores Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N e carbeto Ni-Mo/Carvão ativo.

Tabela 6.9: constantes de velocidade de adsorção da lactose ( $k_1$ ) e do  $H_2$  ( $k_2$ ), produção ( $k_3$ ) e dessorção ( $k_4$ ) de lactitol para os catalisadores a base de carbeto e nitreto.

Ensaio	$k_1 \cdot 10^2$ (L/min.g)	$k_2 \cdot 10^2$ (L/min.g)	$k_3$ (mmol/min.g)	$k_4 \cdot 10^2$ (L/min.g)
1	0,160 ± 0,021	0,101 ± 0,008	0,201 ± 0,011	0,080 ± 0,006
2	0,320 ± 0,012	0,480 ± 0,012	0,051 ± 0,040	0,049 ± 0,005
3	0,222 ± 0,010	0,466 ± 0,020	0,050 ± 0,008	0,102 ± 0,010
4	0,264 ± 0,065	0,301 ± 0,046	0,072 ± 0,002	0,248 ± 0,062
5	0,302 ± 0,050	0,408 ± 0,002	0,034 ± 0,002	0,101 ± 0,021
6	0,311 ± 0,042	0,180 ± 0,009	0,122 ± 0,041	0,131 ± 0,032

Sendo:

Ensaio 1 – realizado com  $Mo_2C$  – Lactose comercial – pH = 3,5

Ensaio 2 – realizado com  $Mo_2C$  – Lactose comercial – pH = 8

Ensaio 3 – realizado com  $Mo_2N$  – Lactose comercial – pH = 4,5

Ensaio 4 – realizado com carbeto Ni-Mo/Carvão ativo – Lactose comercial – pH = 7

Ensaio 5 – realizado com carbeto Ni-Mo/Carvão ativo – soro de queijo bruto – pH = 6,3

Ensaio 6 – realizado com carbeto Ni-Mo/Carvão ativo – soro desproteínizado – pH = 6,5

Os resultados das constantes apresentados na Tabela 6.9 mostram que o meio reacional exerce forte influência na adsorção da lactose e do hidrogênio, bem como na formação e produção do lactitol. Os resultados obtidos com o catalisador  $Mo_2C$  (ensaio 2) e pH do meio reacional 8,0 mostram que a adsorção dos reagentes foi favorecida, cujos valores das constantes ( $k_1$  e  $k_2$ ) foram maior que a dos demais ensaios. Esse comportamento está de acordo com as afirmações de KUUSISTO et al. (2008) que verificaram que elevando o pH de reação, aumenta a adsorção de lactose na superfície do catalisador, aumentando o consumo de hidrogênio e a velocidade de reação.

É notável que o  $Mo_2N$  é um catalisador promissor para as reações de hidrogenação de açúcares, uma vez que os valores das constantes  $k_1$  e  $k_2$  (ensaio 3), mesmo em meio ácido (pH = 4,5), apresentam valores similares, considerando a adsorção da lactose e do hidrogênio, aos do ensaio 2 utilizando o  $Mo_2C$  e pH do meio reacional básico (pH = 8,0).

Os resultados do ensaio 5 mostram que o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo realizado com o soro bruto apresentam bons resultados no que diz respeito à forte adsorção dos reativos nos sítios ativos.

Em pH próximo ao neutro, comparando o desempenho do catalisador carbeto Ni-Mo/Carvão ativo com os demais, observa-se um baixo valor da constante de adsorção do H<sub>2</sub> (ensaio 6). Por outro lado, este catalisador promove também uma maior velocidade na formação e dessorção do lactitol, levando a valores elevados das constantes  $k_3$  e  $k_4$ .

Além disso, os resultados obtidos com a reação realizada com o carbeto Ni-Mo/Carvão ativo e com a lactose comercial apresentou a constante de dessorção de lactitol  $k_4$  (0,00248 L/min.g) significativamente superior quando comparado a reação de hidrogenação realizada com solução de soro bruto ( $k_4 = 0,001$  L/min.g) e soro após redução do teor de cloreto e proteínas ( $k_4 = 0,0013$  L/min.g). Ressalta-se que a constante de produção de lactitol  $k_3$  também apresentou valores elevados para a lactose comercial ( $k_3 = 0,07$  L/min.g) e soro com baixo teor de proteínas e cloretos ( $k_3 = 0,12$  mmol/min.g) confirmando, portanto, a influência negativa dos íons cloretos e proteínas na atividade do catalisador.

Os catalisadores de níquel suportado em carvão ativo com teores de 15% e 20% de níquel também foram avaliados pelo modelo proposto e segundo a influência da concentração metálica e das proteínas e íons cloretos na atividade catalítica. Nas Figuras 6.32 a 6.35 são apresentados a comparação entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo cinético da hidrogenação da lactose.

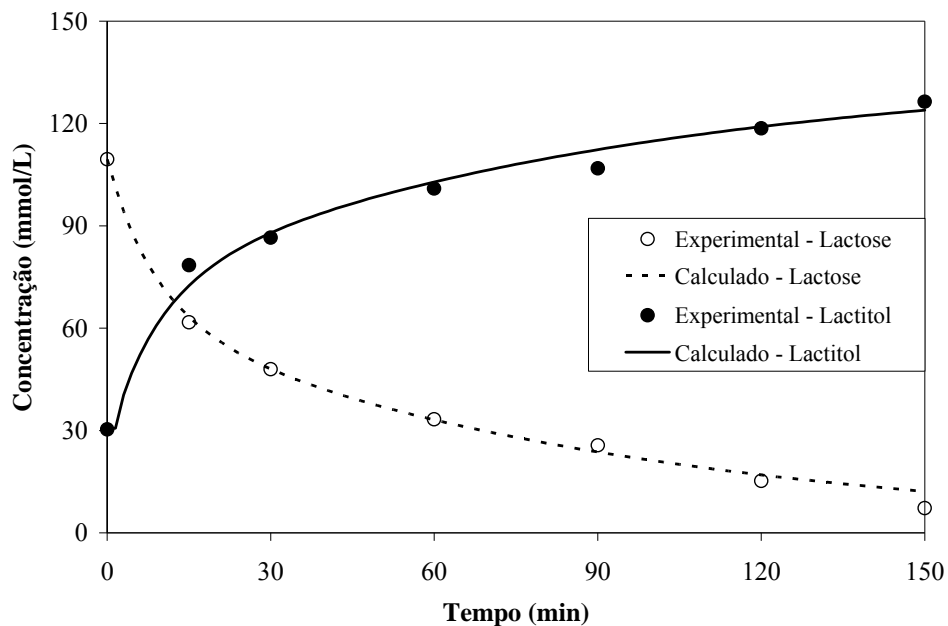


Figura 6.32: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo em pH 6,0.

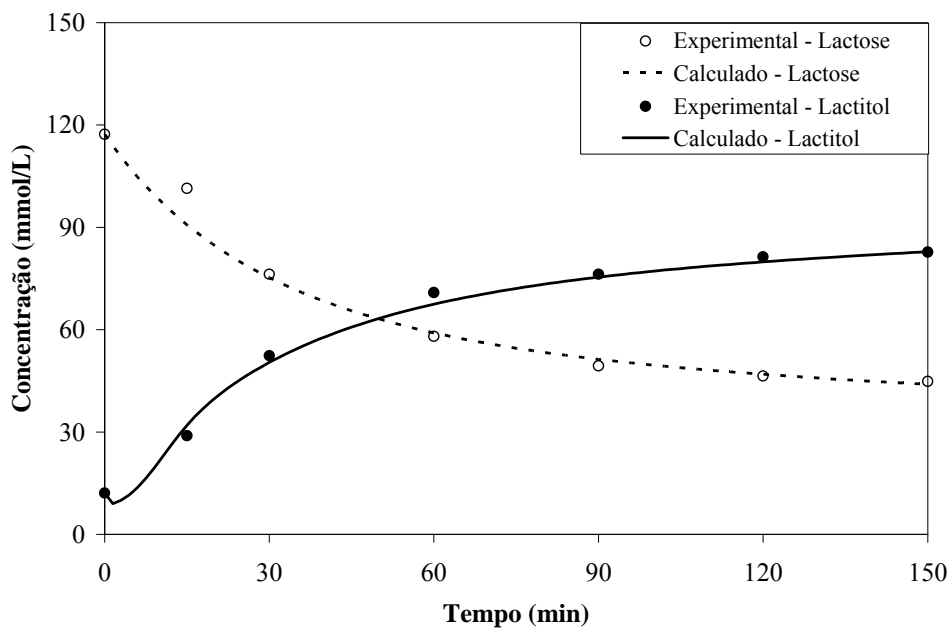


Figura 6.33: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro bruto utilizando o catalisador Ni(20%)/Carvão em pH 5,8.

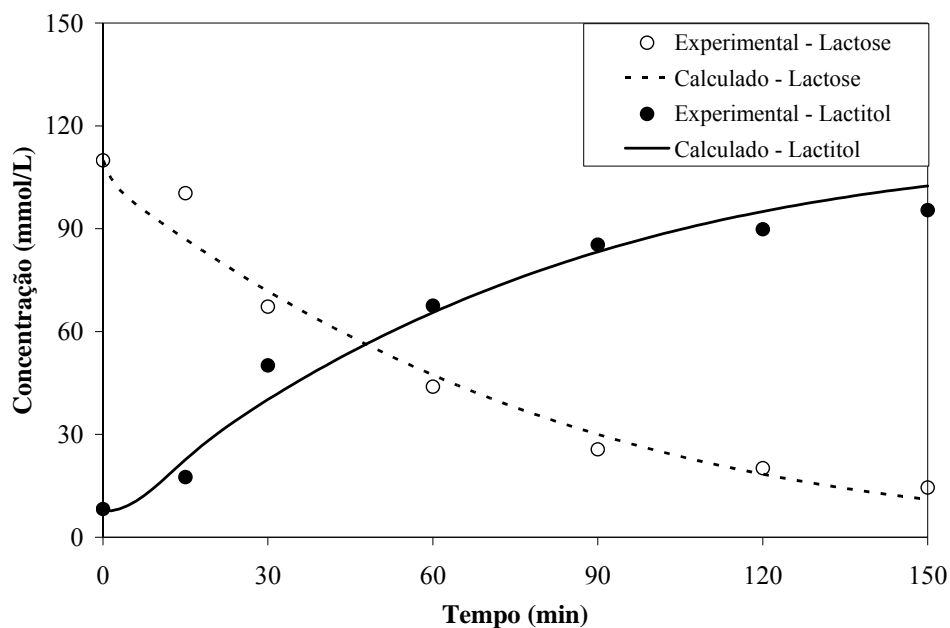


Figura 6.34: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose do soro após adsorção das proteínas e cloretos utilizando o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo em pH 6,3.

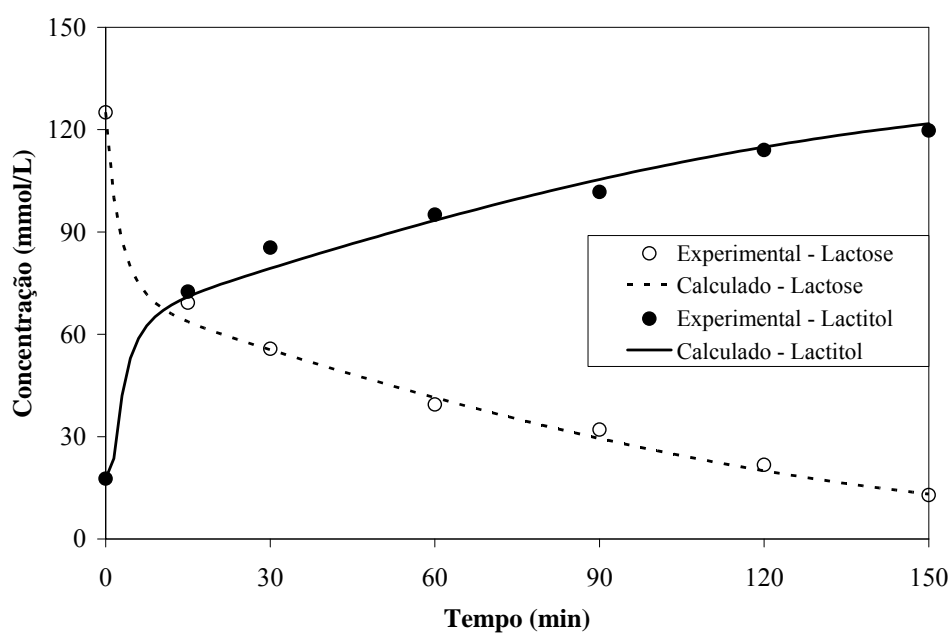


Figura 6.35: Comparação entre os valores experimentais e calculados para hidrogenação da lactose comercial utilizando o catalisador Ni(15%)/Carvão ativo em pH 6,0.

A relação entre os valores experimentais e calculados foi considerada satisfatória nas condições de operação. Os valores otimizados das constantes cinéticas de velocidade de reação da hidrogenação da lactose para produção de lactitol são apresentados na Tabela 6.10.



Tabela 6.10: Constantes de velocidade de adsorção, produção e dessorção para o catalisador Ni/Carvão ativo.

	$k_1 \cdot 10^2$ (L/min.g)	$k_2 \cdot 10^2$ (L/min.g)	$k_3$ (mmol/min.g)	$k_4 \cdot 10^2$ (L/min.g)
7	2,399 ± 0,016	2,788 ± 0,037	0,147 ± 0,065	2,977 ± 0,046
8	2,183 ± 0,014	2,140 ± 0,013	0,139 ± 0,0107	2,065 ± 0,058
9	1,756 ± 0,014	1,900 ± 0,016	0,0789 ± 0,058	0,015 ± 0,002
10	1,899 ± 0,030	2,171 ± 0,061	0,159 ± 0,0102	1,689 ± 0,036

Sendo:

Ensaio 7 – realizado com Ni(20%)/Carvão ativo - Lactose comercial – pH = 6

Ensaio 8 – realizado com Ni(15%)/Carvão ativo - Lactose comercial – pH = 6

Ensaio 9 – realizado com Ni(20% )/Carvão ativo - Lactose do soro bruto – pH = 5,8

Ensaio 10 – realizado com Ni(20%)/Carvão ativo – Lactose do soro após adsorção de proteínas e íons cloretos – pH = 6,3

Observando os valores encontrados das constantes cinéticas, o teor de níquel na faixa estudada exerce pouca influência na velocidade da reação, uma vez que os valores das constantes cinéticas obtidas foram, na maioria, próximos e da mesma ordem de grandeza.

Na reação com o catalisador Ni(20%)/Carvão ativo, a constante cinética aparenta ligeiro aumento em decorrência da perda do níquel para o meio reacional sofrido pelo catalisador com 15 %. Uma vez que a lixiviação do catalisador com 20 % é menor, a reação de hidrogenação é promovida com maior quantidade de sítios ativos no suporte acarretando maior adsorção e maior rapidez do consumo da lactose e hidrogênio, respectivamente, no sítio catalítico bem como maior rapidez na velocidade de formação e dessorção do lactitol. Este comportamento é evidenciado pelos valores das constantes de velocidade da reação.

No ensaio 10, a reação de hidrogenação foi realizada com o catalisador Ni(20%)/carvão ativo e soro após adsorção de proteínas e cloretos. Os resultados mostram valores das constantes superiores aos obtidos para a reação processada com o soro bruto, confirmando, portanto, que tais elementos afetam negativamente a atividade do catalisador.

Os resultados também mostraram valores maiores das constantes cinéticas para o catalisador Ni/Carvão ativo quando comparado ao carbeto Ni-Mo/Carvão ativo em condições

semelhantes. Ressalta-se a necessidade de estimar o teor de níquel no carvão para melhor comparar esses resultados.

---

## **Capítulo 7**

### **Conclusões e sugestões**

---

## 7. Conclusões e sugestões

### 7.1. Conclusões

A matéria prima disponibilizada a partir do processo de produção de queijo coalho, tendo em vista aplicações alimentares recebeu tratamento catalítico na presença de hidrogênio, visando a valorização química do lactitol. Abaixo segue algumas conclusões obtidas no presente trabalho.

Os resultados obtidos nesse estudo mostraram que o agente coagulante quitosana comercial foi efetivo como adsorvente para as proteínas. Através do Diagrama de Pareto foi observado que o processo de adsorção foi influenciado principalmente pela dosagem de quitosana e pH do meio, sendo obtido nesse estudo uma remoção de proteínas superior a 74 % em pH igual a 5,25 e 400 mg/L de quitosana.

O sistema de troca iônica também mostrou uma boa eficiência na remoção de íons cloretos com redução de 78% deste íon.

As micrografias dos pós de  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{Mo}_2\text{N}$  apresentaram-se na forma de aglomerados homogêneos, enquanto que para as micrografias dos catalisadores suportados em carvão ativo apresentaram uma característica microporosa com pequenas partículas impregnadas indicando a presença do metal.

Quanto aos catalisadores a base de carbeto e nitreto, pode-se concluir que o tratamento de decomposição – redução - carbonetação/nitretação do heptamolibdato de amônia conduz a espécie ativa na hidrogenação catalítica da lactose. Através dos resultados experimentais, apesar da baixa conversão em lactitol (46% para o  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) na temperatura de 120 °C, foram verificados que tais catalisadores são capazes de promover, uma boa adsorção e ativação dos reagentes (lactose e  $\text{H}_2$ ) e dessorção do produto (lactitol) preenchendo o requisito essencial para serem catalisadores ativos em hidroprocessos.

Dentre os catalisadores a base de nitreto e carbeto, o do tipo  $\text{Mo}_2\text{C}$  apresentou as melhores qualidades para ser utilizado na reação de hidrogenação da lactose. Como esse catalisador não apresenta o níquel em sua estrutura, elimina-se a preocupação da lixiviação

desse metal para o meio reacional. Além disso, a atividade do  $\text{Mo}_2\text{C}$  foi sensivelmente influenciada pelo aumento do pH da solução.

A influência do teor de metal no catalisador Ni/Carvão foi avaliada cujos resultados mostraram que a reação de hidrogenação da lactose é limitada ao teor de níquel de 15 %, já que quando comparado ao catalisador 20%Ni/Carvão o aumento de produção de lactitol foi relativamente baixo.

O comportamento cinético-reativo do processo de hidrogenação da lactose com os catalisadores estudados no presente trabalho pôde ser representado satisfatoriamente por um modelo cinético heterogêneo do tipo Langmuir-Hinshelwood, com base em uma proposta elaborada de mecanismo, garantida as condições experimentais de regime cinético - químico de funcionamento do sistema catalítico.

## 7.2. Sugestões

A título de sugestões para continuação da presente pesquisa, recomenda-se:

Empregar a quitosana extraída da carapaça de crustáceos como agente coagulante das proteínas;

Analisar a perda de lactose do soro de queijo após o processo de extração das proteínas e redução dos íons cloretos;

Reduzir o mais próximo da totalidade os teores de íons cloretos e proteínas presentes no soro bruto a título de minimizar seus efeitos na atividade catalítica;

Recomenda-se, independente da natureza do catalisador estudado no presente trabalho, avaliar a reação de hidrogenação da lactose em temperaturas superiores a 120 °C, bem como, em tempos maiores que 150 min. Além disso, recomenda-se também estudar a interação catalisador - fase aquosa em outros valores de pH utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e NaOH e comparar os resultados ao  $\text{NH}_4\text{OH}$  já empregado na presente pesquisa com o carbeto  $\text{Mo}_2\text{C}$ ;

Na reação de hidrogenação da lactose, comparar os resultados da conversão obtidos com o catalisador novo com aqueles obtidos na hidrogenação com o catalisador re-usado, sob duas condições: lavado e seco a 60 °C e lavado e reativado a temperatura entre 450 a 500 °C.

Realizar análises de TG/DTA com o objetivo de verificar a perda de massa e de carbono livre nos carbetos.

Estudar a reação de hidrogenação da lactose com um catalisador do tipo NiC e com o catalisador Ni/Molibdênio/Carvão ativo em diferentes razões Ni/Mo, recomendando padronizar a metodologia de síntese bem como as condições operatórias.

Verificar por absorção atômica a lixiviação do metal Ni para a fase aquosa para os futuros e novos catalisadores propostos NiC, Ni-Mo<sub>2</sub>N e Ni-Mo<sub>2</sub>C bem como para o carbetos Ni-Mo/Carvão ativo, já estudado no presente trabalho.

Avaliar o aumento do tempo de calcinação e impregnação dos catalisadores suportados com o objetivo de evitar provável lixiviação da fase metálica para o meio aquoso.

Submeter os catalisadores a base de carbetos e nitreto a um fluxo de 1%O<sub>2</sub>/Ar (ou outros gases inertes como He e N<sub>2</sub>) com o objetivo de evitar a oxidação descontrolada, ou ainda, um fluxo de 1%O<sub>2</sub> para verificar se o carbono livre possa ser liberado na forma de monóxido de carbono.

---

## **Capítulo 8**

## **Referências**

---

## 8. Referências

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10664/89. *Águas-Determinação de Resíduos Sólidos- método gravimétrico*. 14f. Rio de Janeiro, 1989.

ALMEIDA, L. C. *Desenvolvimento e Avaliação Cinética do Processo de Hidrólise e Hidrogenação da biomassa hemicelulósica*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

ANTONIO, S. G. *Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio  $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$  preparado por Reação de Combustão*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2006.

ANTUNES, A. J. *Funcionalidade de proteínas do soro de leite bovino*. 1. ed. 135 f. Barueri. SP: Manole, 2003.

ARDAKANI, S. J.; SMITH, K. J.; XUEBIN, L. *Hydrogenation and ring opening of naphthalene on bulk and supported Mo<sub>2</sub>C catalysts*. Applied Catalysis A: General, v. 324, 9 – 19, 2007.

AZEVEDO, V. V. C. et al. *Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2 3, 27-34, 2007.

BARBOSA, C. M. B. M. *Avaliação do Processo de Hidrogenação Catalítica da Sacarose em Presença de Ru Suportado em Zeólita Y*. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

BIZHANOV, F. B.; DROZDOVA, R. B. *Studies of the Kinetics and mechanism of glucose Hydrogenation Over Ruthenium Catalysts*. React Kinet Catal. Lett. v. 21, 35 – 39, 1982.

BOND, G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. ED, 2da, Clarendon Press. Oxford, 1987.



CABRAL, A. C. S. *Modelagem e Validação do Processo Contínuo de Produção de Polióis em Reator de Leito Gotejante*. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

CHOI, J. S.; BUGLI, G.; MARIADASSOU, G. D. *Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides*. J. Catalysis, v. 193, 238-247, 2000.

ESPINOSA, M. et al. *Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Hydrogenation of Cyclohexene with Molybdenum Carbide*. Catal Lett, v. 120, 137-142, 2008.

FADINI, A. L. et al. *Características Sensoriais e de Textura de Chiclos Drageados Diet Produzidos com Diferentes Tipos de Polióis*. Braz. J. Food Technol., v.8, n.2, 113-119, 2005.

FERNANDES, M.B.C. *Valorização de sacarídeos por hidrólise/Hidrogenação catalítica em reator trifásico mecanicamente agitado*. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2001.

FURIMSKY, E. *Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing*. Applied catalysis A: General, v. 240, 1 – 28, 2003.

GOMES, K. K. P. *Síntese e caracterização do carbeto de molibdênio Nanoestruturado para fins catalíticos na reação de Oxidação parcial do metano*. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

GRIGOLON, L. B. *Modificação de Quitina e Quitosana por Via Enzimática*. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

GUIDINI, M.; PAPILON, D.; RAPHALEN, D. *Processing of whey: Synthesis of lactitol*, Laif. v. 63, 633-634, 443-462, 1983.

HADDIX, G. W.; JEFFREY, A.; REIMER, A. T. *Characterization of H<sub>2</sub> Adsorbed on  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N by NMR Spectroscopy*. Bell, Jour. Of Catalysis 108, 50, 1987.

HAYASHIBARA, K. *Containing Lactitol as a Sweetener*, patente Americana 3973050, 1976.

JERÔNIMO, C. H. M. *Valorização e Aproveitamento de Subprodutos Lácticos: Extração de Proteínas e Hidrogenação Catalítica da Lactose*. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004

KENNEDY, J.; EBERHART, R. *Particle Swarm Optimization*. in Proceedings of the IEEE Int. Conf. on Neural Networks, 1942–1948, 1995.

KOIVISTOINEU, P.; HYVONEN, L. *Carbohydrate Sweeteners in food and Nutrition*, Academic Press, New York, 243-257, 1980

KOLASA, A. S.; et al. *Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene*, Catalysis Today, v. 119 7–12, 2007.

KUUSISTO, J.; et al. *Kinetics of the Catalytic Hydrogenation of D-lactose on a carbon supported ruthenium catalyst*, Chemical Engineering Journal, v. 139, 69-77, 2008.

LEE, P.; BOOCOOCK, D. G. B.; MACKAY, D. *Wood Liquefaction Extended Bath Reactors Using Raney Nickel Catalyst*. The Can Journal of Chem. Eng., v. 60, 802 – 808, 1982

LEE, J.S.; BOUDART, M.; *Hydrodesulfurization of Thiophene Over Unsupported Molybdenum Carbide*, Appl. Cat. v 19, 207-210, 1985.

LEE, J. S. et al. *Molybdenum carbides catalysts: 3 Turnover rates for the hydrogenolysis of n-butane*. Journal of Catalysis, v. 125, 157-170, 1990.

LI, S.Z. et al. *Catalytic Hydrodenitrogenation of Indole Over Molybdenum Nitride and Carbides with Different Structures*, Appl. Cat. A. v 184, 01-09, 1999.

LIU, W. et al. *Preparation and characterization of molybdenum carbides/carbon composites with high specific surface area*. Materials Letters: v. 62, 2766–2768, 2008.

LEVY, R.B.; BOUDART, M. *Platinum-like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis*, Science. v 181, 547- 549, 1973.

MALCATA, M. E.; PINTADO, F. X. *Estudos descritivos e tecnológicos sobre Requeijão: caracterização e conservação*. Boletim de Biotecnologia nº 62, Abril, 1999.

MARTINELLI, D. M. H. *Síntese e caracterização de catalisadores de LaNiO<sub>3</sub> não suportados e suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> para a reforma a vapor de metano*. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007.

MARTON, J. M. *Avaliação de um sistema contínuo composto por colunas de carvão ativo e resinas de troca iônica para o tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar*. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena, 2005

MASINI, A. et al. *Effect of lactitol on blood ammonia response to oral glutamine challenge in cirrhotic patients: evidence for an effect of nonabsorbable disaccharides on small intestine ammonia generation*. American Journal of Gastroenterology, v. 94, n. 11, 3323-3327, 1999.

NAGAI, M. *Transition-metal nitrides for hydrotreating catalyst—Synthesis, surface properties, and reactivities*. Applied Catalysis A: General. V 322, 178 – 190, 2007.

NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 3. ed. v. 01, São Paulo, 1985.

NORSKOV, J. K. et al. Adsorção and Dissociation of H<sub>2</sub> on Mg Surf. Phys. Rev Lett. V. 46, 257 – 260, 1981.

OLIVEIRA, G. V. *Preparação, caracterização e propriedades luminescentes do titanato de lítio e zinco dopado com níquel*. 64f. dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

PHILLIPS, M. C. Catalytic Hydrogenation of Glucose to Sorbitol Using Highly Active Catalyst. British. Chem. Eng. v. 8, 767 – 769, 1986.

PLAYNE, M. J.; BENNETT, L. E.; SMITHERS, G. W.; *Functional dairy foods and ingredients*. Australian Journal of Dairy Technology, v. 58, 242-264, 2003.

POLO, E. P.; BRITO, J., *Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides*, Journal of Molecular Catalysis A Chemical: v. 281, 85-92, 2008.

RAMANATHAN, S.; OYAMA, S.T. *New catalysts for hydroprocessing: transition metal carbides and nitrides*. Journal. Phys. Chem., v. 99, 16365-16372, 1995.

RODRIGUES, J.A.J. et al. *Niobium-Molybdenum Oxycarbides and Oxynitrides: Synthesis and Catalytic Activity*. 4th International symposium on group V compounds “Bicentennial Meeting”, Toledo, April 9-12, 2002.

SAIJONMAA, T.; HEIKONEN, M.; KREULA, M. *Preparation and Characterization of milksugar alcohol, lactitol*. Milch wissenschaft. v 33, 733-736, 1978.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W., *Adsorption Mechanism of Synthetic Reactive Dye Wastewater by Chitosan*, Journal of Hazardous Materials. v 145, 250 – 255, 2007.

SALMI, T. et al. *Advanced Kinetic concepts and experimental methods for catalytic three-phase processes*. Ind. Eng. Chem. Res. v. 43, 4540-4550, 2004

SANTANA, R. S. *Valorização química do soro de queijo pela produção seletiva de lactitol por hidrogenação catalítica da lactose*. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

SANTOS, J. B. O. *Decomposição catalítica de hidrazina sobre carbetos e nitretos de tungstênio*. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SANTOS et al. *Síntese do catalisador  $NiAl_2O_4$  para reação de deslocamento de vapor d'água (WGRS)*. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007, Salvador/BA.

SERPA, L.; PRIAMO, W. L.; REGINATTO, V. *Destino Ambientalmente Correto a Rejeitos de Queijaria e Análise de Viabilidade Econômica*. 2<sup>nd</sup> International Workshop - Advances in Cleaner Production. May 20<sup>th</sup>-22<sup>nd</sup>, São Paulo, 2009.

SHAH, N. P. *Functional foods from probiotics and prebiotics*. Food Technology, v. 55, n. 11, 46-53, 2001.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. *Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias*. 266 f. Campina Grande, Paraíba, 2001.

TIMMERMANS, E. *Lactose derivatives: functions and applications*. International Dairy Federation. v. 34, 233-250, 1997.

TOKAREV, A. V. et al. *Application of in situ catalyst potential measurements for estimation of reaction performance: Lactose oxidation over Au and Pd catalysts*. Chemical Engineering Journal. v 134, 153 – 161, 2007.

TUREK, F.; LANGE, R. *Mass transfer in trickle-bed reactor at low Reynolds number*. Chem. Engineering Science. v. 36 n° 2, 569 – 576, 1980.

VIEIRA, J. R. G. *Avaliação da Eficiência na Remoção de Fósforo em Lagoas de Estabilização em Escala Real no Nordeste do Brasil*. 86f. dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

VOGEL, A. *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 710 p. 1992.

VOGELAAR, R. C. *Recuperação de Proteínas do Soro do Queijo Tipo Mussarela por Coagulação e Floculação com Quitosana*. 95 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1996.

VOLPE, L.; BOUDART, M. *Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I. nitrides*. Journal Solid State Chem., v. 59, 332-347, 1985.

ZHANG, Y. J. et al. *Simultaneous HDS of thiophene and hydrogenation of cyclohexene over dimolybdenum nitride catalysts*. Applied Catalysis A, General, 180, 237-245, 1999.

WILSON. L.L. *Process for the manufacture of lactitol syrup*, patente US 6090429. Quincy França, 2000.

WONG, Y. C., *Adsorption of acid dyes on Chitosan-equilibrium isotherm analyses*, Process Biochemistry. v 39, 693-702, 2004.

---

## **Capítulo 9**

## **Anexos**

---

## ANEXO 1

Os espectros de fluorescência de Raios - X (FRX) dos catalisadores são mostrados nas Figuras 8.1 a 8.5 as quais permitem uma visualização dos sinais de emissão característicos dos elementos constituintes dos catalisadores utilizados no presente estudo.

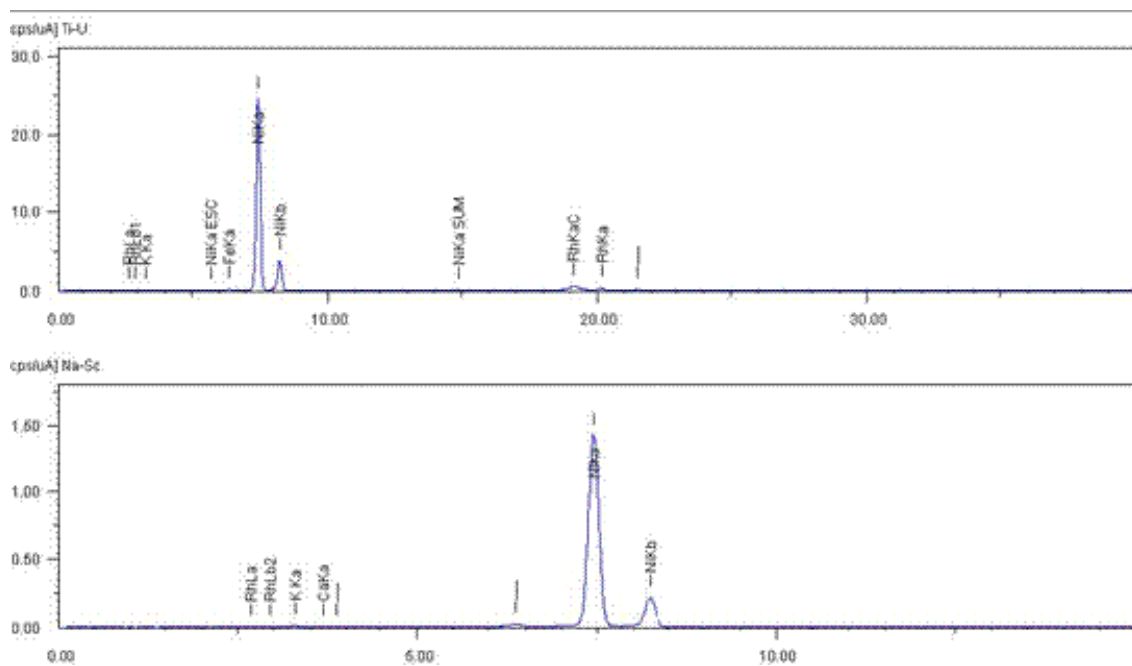


Figura 8.1: Espectro de FRX do catalisador Ni(20%)/Carvão ativo

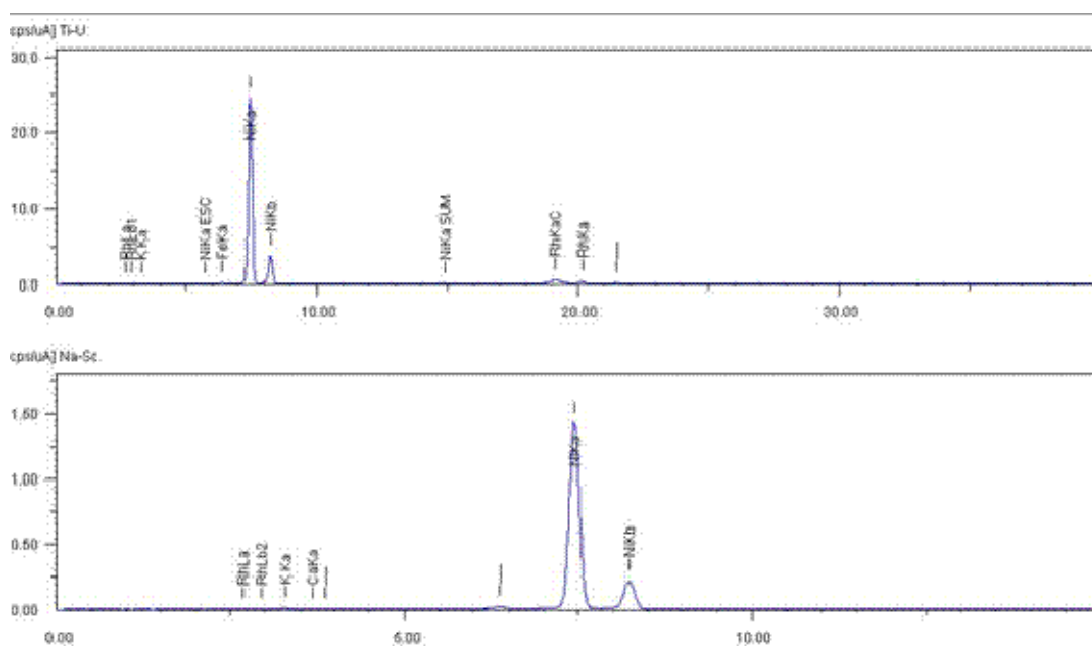


Figura 8.2: Espectro de FRX do catalisador Ni(15%)/Carvão ativo



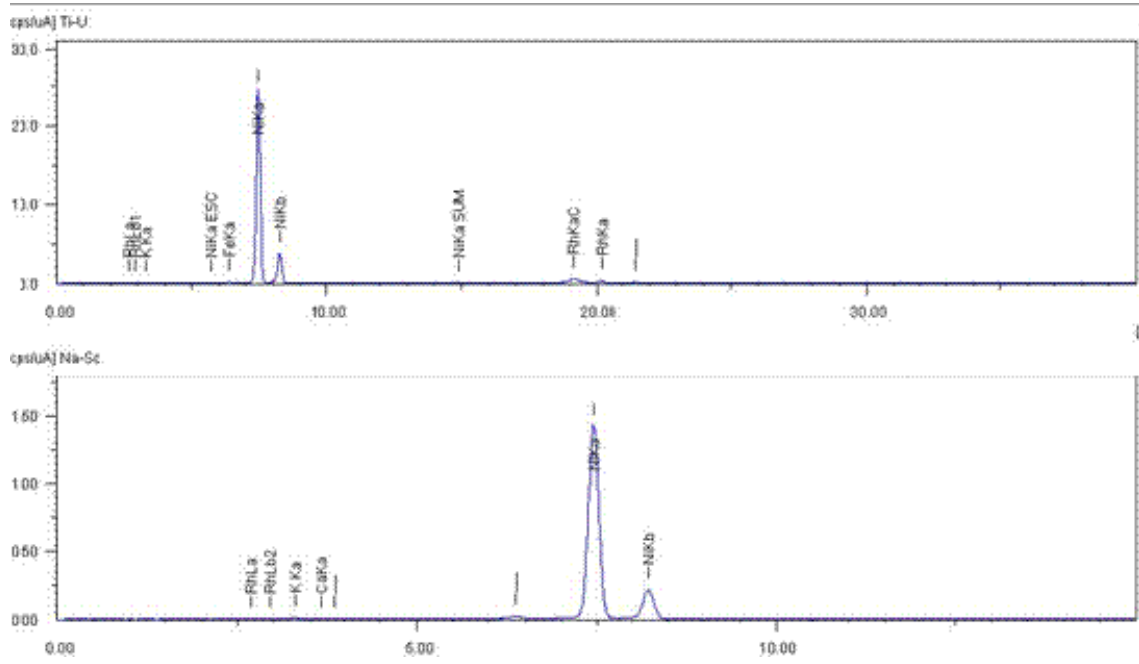


Figura 8.3: Espectro de FRX do Carvão Ni-Mo/Carvão

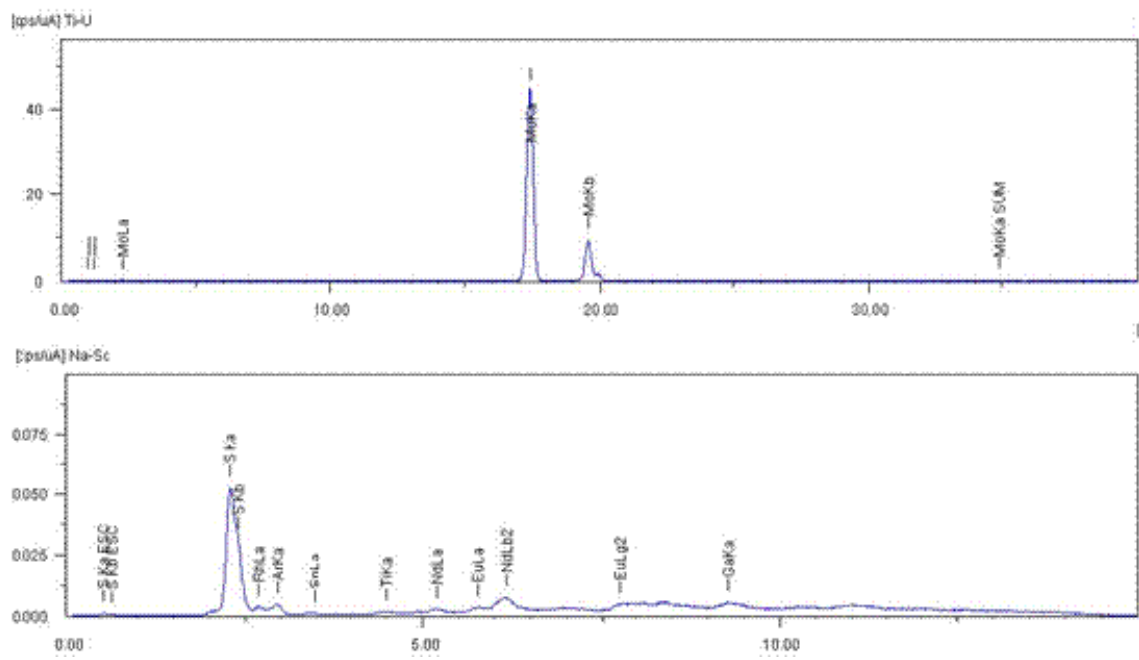


Figura 8.4: Espectro de FRX do catalisador Mo<sub>2</sub>C

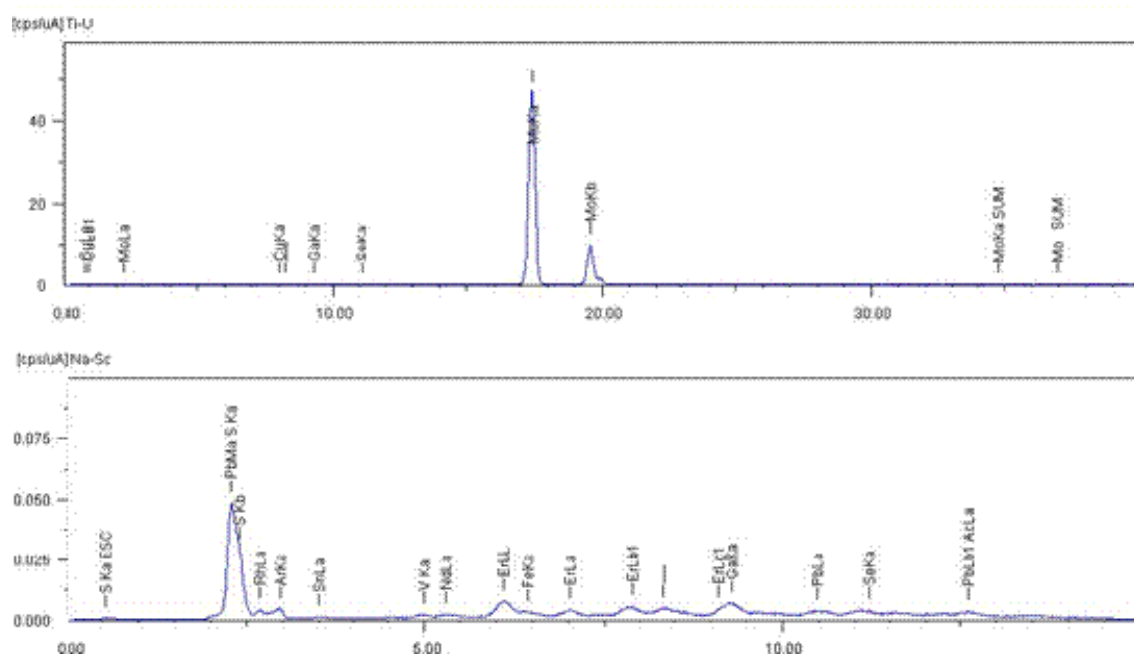


Figura 8.5: Espectro de FRX do catalisador Mo<sub>2</sub>N

## ANEXO 2

As Figuras 8.6 e 8.7 apresentam os cromatogramas característicos da reação de hidrogenação da lactose com suas respectivas condições de análises.

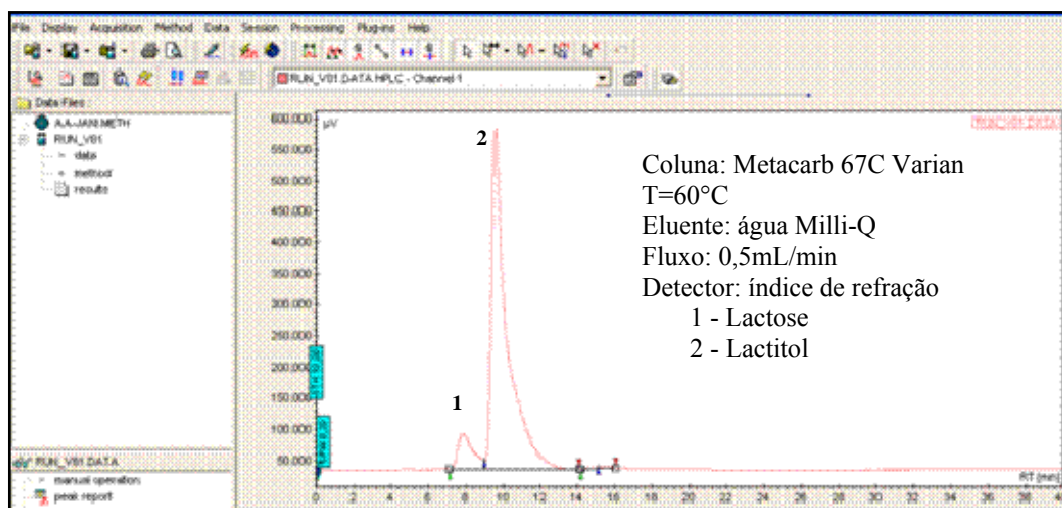


Figura 8.6: Cromatograma característico da reação de hidrogenação da lactose, condições: 68atm, 120 °C, 500 RPM e  $m_{\text{lactose}}/\text{massa}_{\text{catalisador}} = 3,6$

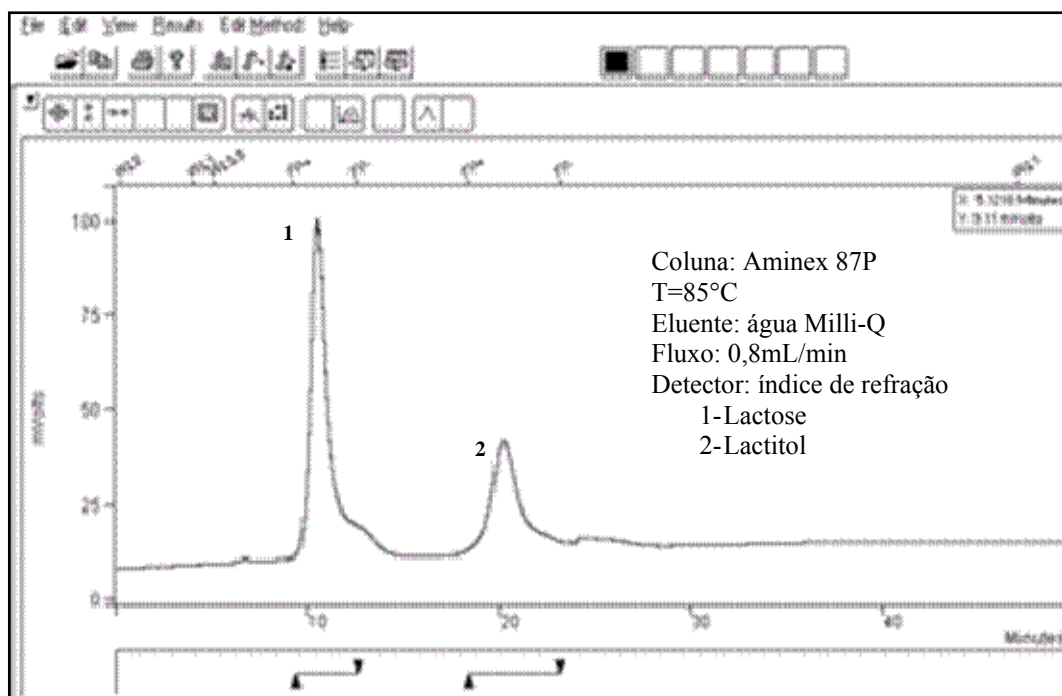


Figura 8.6: Cromatograma característico da reação de hidrogenação da lactose, condições: 68atm, 120 °C, 500 RPM e  $m_{\text{lactose}}/\text{massa}_{\text{catalisador}} = 3,6$

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)