



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELA DOS SANTOS LOPES

**SÍNTESE DE CATALISADOR DE NÍQUEL E RUTÊNIO SUPORTADOS EM CINZA
DA CASCA DE ARROZ PARA HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE EM LACTITOL**

Recife
2022

GABRIELA DOS SANTOS LOPES

**SÍNTESE DE CATALISADOR DE NÍQUEL E RUTÊNIO SUPORTADOS EM CINZA
DA CASCA DE ARROZ PARA HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE EM LACTITOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do grau de Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dra. Eliane Bezerra de
Moraes Medeiros.

Recife

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Lopes, Gabriela dos Santos.

Síntese de catalisador de níquel e rutênio suportados em cinza da casca de arroz para hidrogenação da lactose em lactitol / Gabriela dos Santos Lopes. - Recife, 2022.

65 : il., tab.

Orientador(a): Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. Cinza da casca de arroz. 2. Lactitol. 3. Hidrogenação. 4. Níquel. 5. Rutênio. I. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)


GABRIELA DOS SANTOS LOPES

**“SÍNTESE DE CATALISADOR DE NÍQUEL E RUTÊNIO SUPORTADOS EM
CINZA DA CASCA DE ARROZ PARA HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE EM
LACTITOL”**


Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para obtenção do título de bacharel
em Engenharia Química.

Aprovado em: 28/10/2022


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 ELIANE BEZERRA DE MORAES MEDEIROS
Data: 28/10/2022 16:41:22-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO
Data: 31/10/2022 08:14:31-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 SERGIO LUCENA
Data: 31/10/2022 10:31:38-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Sérgio Lucena (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, principalmente aos meus pais e irmã pelo suporte emocional, paciência e compreensão durante todo o curso.

A Universidade Federal de Pernambuco por disponibilizar todos os recursos necessários para realização deste trabalho

Aos professores Dra. Eliane e Dr. Nelson pelo apoio moral e intelectual necessários para a realização deste trabalho.

Aos colaboradores do laboratório de processos catalíticos: Paulo, Chesque, Dayane, Gabryel, Michael e Felipe.

A Elerson por todo tempo, paciência e sacrifício doados em me ajudar na realização deste trabalho.

A Filipe e Renato pela amizade, companheirismo e apoio moral e emocional ao longo dos últimos 4 anos de curso.

“É preciso saber escolher as próprias ignorâncias.”

(Manuel Bandeira)

RESUMO

Na indústria produtora de arroz para consumo, a casca de arroz é um subproduto que pode ser aproveitado por meio de sua combustão para geração de energia. A partir disto, a cinza da casca de arroz surge como um resíduo de difícil descarte e danoso ao meio ambiente. Por ser rica em sílica, este rejeito vem ganhando interesse na área acadêmica nas últimas décadas em diversas aplicações, sendo uma delas na utilização como suporte para produção de catalisadores. Este estudo utilizou a cinza da casca de arroz como suporte para a produção de um catalisador bimetálico a base de 10% de níquel e 1% de rutênio por meio de via úmida. O catalisador foi utilizado na hidrogenação da lactose, carboidrato com altos índices de excedentes no mercado devido ao impulsionamento da indústria produtora de proteína do leite e de resíduos de indústrias de laticínios. Portanto, é de interesse econômico o beneficiamento deste composto em um produto de maior valor agregado, o lactitol. A reação de hidrogenação foi feita em um reator do tipo PARR em períodos de 4 horas, a pressões de 500 Psi, a concentrações iniciais de 100 g/L de lactose e 5,0 g do catalisador preparado. Foram realizados ensaios nas temperaturas de 140, 150 e 160 °C. Foi observada uma melhor relação entre seletividade e conversão na reação de 140 °C, ocorrendo uma seletividade final para o lactitol de 77% e conversão de 78%. Também foram feitas análises de caracterização do catalisador por meio de: massa de níquel adsorvida pela CCA por meio de análise de absorção atômica; método BET, havendo um aumento da área superficial do catalisador em 26,78% após a impregnação; análise de DRX, onde foi constatado a presença de cristobalita na CCA e a presença dos metais utilizados na impregnação; análise do ponto de carga zero, onde foi observado um pH de carga zero em 4,5.

Palavras-chave: Cinza de Casca de Arroz; Lactitol; Hidrogenação; Níquel; Rutênio.

ABSTRACT

Rice husk is a by-product of the rice refining industry, and it's usually used through its combustion to generate thermal energy. Out of this process, an environmental harmful, and difficult to dispose residue is formed: the rice husk ash. By being rich in silica concentrations, rice husk ash has been gaining attention in the academic area the last few decades. Studies have been developed using this residue in multiple scenarios, one of them being its utilization as a support for the production of catalysts. This work utilized rice husk ash as a support for the production of a bi-metallic catalyst made of 10% nickel and 1% ruthenium (m/m) by wet impregnation. The catalyst produced was then used to carry out the reaction of lactose hydrogenation, a carbohydrate of high levels of surplus in the market due to the rapid growth of the milk whey protein industry and the residues of dairy factories. Therefore, it is economically interesting the favoring of said sugar into a product with higher added value, lactitol. The hydrogenation reaction was carried out in a PARR type reactor for 4 hours, at pressures of 500 Psi, at initial concentrations of 100g/L of lactose and 5,0 g of the prepared catalyst. Tests were carried out at temperatures of 140, 150 and 160 °C. A better relation between selectivity and conversion was observed during the 140 °C reaction, with a final selectivity for lactitol at 77% and conversion of lactose at 78%. Catalyst characterization analyzes were also performed Where: nickel mass absorbed by CCA through atomic absorption analysis was calculated at 58 mg, making a 0,29% nickel catalyst; BET method, with an increase in the surface area of the catalyst of 26,78% after impregnation; XRD analysis, Where the presence of cristobalite in the CCA and the presence of the metals used in the impregnation was verified; potential of zero charge analysis, Where a potential of zero charge was observed at a pH of 4,5.

Key-words: Rice husk ash; Lactitol; Hydrogenation; Nickel; Ruthenium.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Reação de hidrogenação da lactose em solução aquosa..... | 13 |
| Figura 2 – Molécula de Lacitol..... | 19 |
| Figura 3 – Esquema de um aparelho de AAS..... | 22 |
| Figura 4 – Isotermas de adsorção de N ₂ pelo método BET..... | 24 |
| Figura 5 – Componentes de um difratômetro..... | 26 |
| Figura 6 – Fluxograma para o processo de impregnação do metal Níquel..... | 29 |
| Figura 7 – Peneiras para seleção de partículas desejadas..... | 30 |
| Figura 8 – Dispositivo utilizado na etapa de impregnação por via úmida..... | 31 |
| Figura 9 – Fluxograma do processo de impregnação do metal Rutênio..... | 32 |
| Figura 10 – Dispositivo Experimental do reator PARR..... | 33 |
| Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção da CCA utilizada como suporte..... | 38 |
| Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador..... | 39 |
| Figura 13 – Difratoograma para o suporte CCA..... | 40 |
| Figura 14 – Difratoograma para o catalisador Ni (10%) -Ru (1%) /CCA..... | 41 |
| Figura 15 – Gráfico de pH Inicial <i>versus</i> potencial para o catalisador..... | 42 |
| Figura 16 – Evolução cinética da reação de hidrogenação catalítica da lactose à 140 °C, 500 Psi e rotação de 500 RPM..... | 44 |
| Figura 17 – Evolução cinética da reação de hidrogenação catalítica da lactose à 150 °C, 500 Psi e rotação de 500 RPM..... | 45 |
| Figura 18 – Evolução cinética da reação de hidrogenação catalítica da lactose à 160 °C, 500 Psi e rotação de 500 RPM..... | 46 |
| Figura 19 – Conversão e Seletividades na reação de 140 °C..... | 47 |
| Figura 20 – Conversão e Seletividades na reação de 150 °C..... | 47 |
| Figura 21 – Conversão e Seletividades na reação de 160 °C..... | 48 |
| Figura 22 – Mecanismo da reação..... | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Composição da cinza da casca de arroz de acordo com estudos..... | 15 |
| Tabela 2 – Propriedades do suporte e do catalisador..... | 39 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------------------|--|
| A | Absorbância |
| Å | Ångström |
| AAS | Espectrometria por absorção atômica |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de Alumínio |
| atm | Pressão atmosférica |
| BET | Brunauer-Emmet-Teller |
| °C | Graus Celsius |
| CA | Cinza de Arroz |
| CCA | Cinza da Casca de Arroz |
| CaO | Óxido de Cálcio |
| CLEA | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência |
| cm | Centímetro |
| D _p | Diâmetro do poro |
| DRX | Difratometria de Raios X |
| Fe ₂ O ₃ | Óxido de ferro (III) |
| g | Gramas |
| h | Horas |
| IR | Índice de Refração |
| K ₂ O | Óxido de Potássio |
| K | Kelvin |
| kV | Quilovolt |
| L | Litros |
| mA | MiliAmpère |
| MgO | Óxido de Magnésio |
| min | Minutos |
| MnO ₂ | Dióxido de Manganês |
| mol | Mols |
| Na ₂ O | Óxido de Sódio |
| Ni | Níquel metálico |
| Ni ⁺ | Íon de Níquel |
| P ₂ O ₅ | Pentóxido de fósforo |
| rpm | Rotações por minuto |
| Ru | Rutênio |
| Ru ⁺ | Íon de Rutênio |
| S | Seletividade |
| S _{BET} | Área superficial pelo método BET |
| SiO ₂ | Dióxido de silício |
| pH | Potencial Hidrogênico |
| pH _{ZPC} | Ponto de carga zero |
| psi | Libra-força por polegada quadrada |
| V _p | Volume do poro |
| X | Conversão |
| % | Porcentagem |
| ° | Grau |
| λ | Comprimento de onda |
| θ | Ângulo de difração |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 12 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 14 |
| 1.2.1 Objetivos específicos..... | 14 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 15 |
| 2.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ..... | 15 |
| 2.1.1 Usos da cinza da casca de arroz..... | 15 |
| 2.1.1.1 Cinza da casca de arroz como suporte para catalisador..... | 17 |
| 2.2 BENEFICIAMENTO DA LACTOSE..... | 17 |
| 2.2.1 Produção de Lactitol..... | 19 |
| 2.2.2 Formação de Lactulitol, Sorbitol, Galactitol e Ácido Lactobiônico..... | 20 |
| 2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR..... | 21 |
| 2.3.1 Análise por absorção atômica..... | 21 |
| 2.3.2 Método Brunauer-Emmet-Teller..... | 23 |
| 2.3.3 Difração de Raio-X..... | 25 |
| 2.3.4 Ponto de carga zero..... | 27 |
| 2.4 ANÁLISE DE SOLUÇÕES POR MEIO DE CROMATOGRAFIA..... | 27 |
| 2.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência..... | 27 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 29 |
| 3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR..... | 29 |
| 3.2 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA LACTOSE..... | 33 |
| 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR..... | 33 |
| 3.3.1 B.E.T..... | 34 |
| 3.3.2 DRX..... | 34 |
| 3.3.3 Ponto de carga zero..... | 34 |
| 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 35 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 37 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR..... | 37 |
| 4.1.1 Massa adsorvida de Níquel na CCA..... | 37 |
| 4.1.2 Análise B.E.T..... | 38 |
| 4.1.3 Análise DRX..... | 40 |
| 4.1.4 Análise do Ponto de carga zero..... | 42 |
| 4.2 PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE..... | 42 |
| 4.2.1 Efeito da temperatura na reação..... | 43 |
| 4.2.2 Seletividade e Conversão..... | 46 |
| 4.2.3 Mecanismo da reação..... | 49 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 51 |
| REFERÊNCIAS..... | 52 |
| APÊNDICES..... | 57 |

1 INTRODUÇÃO

Na produção industrial do arroz, são obtidos grandes volumes de cascas de arroz como produto secundário. Estas cascas podem ser reaproveitadas para geração de energia por meio de um processo de pirólise e gaseificação, havendo uma oxidação parcial e a formação da cinza da casca do arroz (CCA) (PODE, 2016, p.1469). Esta cinza, se descartada de forma incorreta no meio ambiente pode acarretar problemas para o ecossistema (FOLETTTO, 2005, p.1055). Estima-se que cerca de 1 tonelada de arroz pode produzir cerca de 800 kWh de energia durante este processo (PODE, 2016, p.1472).

O Brasil ocupa a 8ª posição mundial na produção de arroz produzindo cerca de 10,6 milhões de toneladas, e o 10º maior consumidor (11 milhões de toneladas), tendo como maior produtor o estado do Rio Grande do Sul, correspondendo a cerca de 70% da produção nacional (CONAB, 2022, p.34).

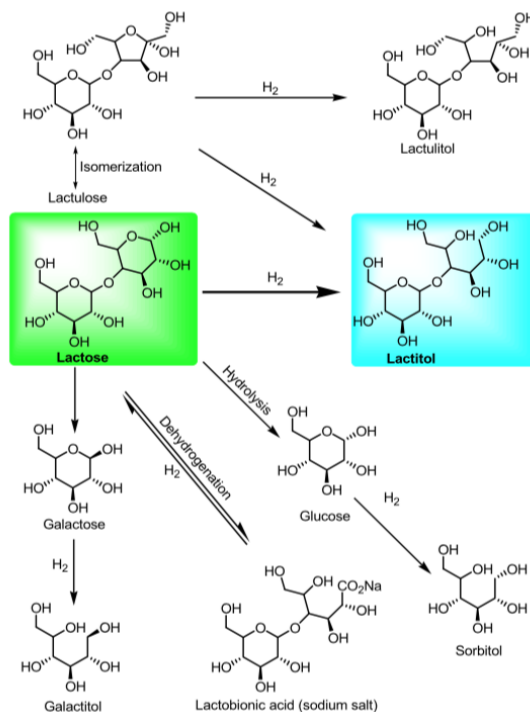
A sílica encontrada na composição química das cinzas de casca de arroz pode ser usada na fabricação de vários materiais, com múltiplas aplicações industriais incluindo catalisadores. Este composto pode ser usado após um tratamento de purificação e extração ou por meio de sua cinza (ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014, p.1658). Os catalisadores à base de níquel são bastante utilizados nos processos de hidrogenação. Podendo ser aplicados a hidrogenação da lactose (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p.80).

O aumento da demanda consumidora de produtos derivados do leite como por exemplo a proteína do leite (*whey protein*) como ingredientes de alimentos industrializados e como suplemento alimentar, a quantidade de lactose como um produto secundário destes produtos vem aumentando de forma contínua na última década (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p.76). Este rápido aumento de disponibilidade de lactose juntamente com a baixa demanda do mercado por este tipo de açúcar específico representa um problema para o mercado de lactose, acarretando numa baixa do preço deste produto. Portanto, é de interesse da indústria utilizar este carboidrato como fonte de matéria-prima para outros tipos de produtos mais cobiçados pelo mercado consumidor.

A lactose é um dissacarídeo redutor que consiste em dois monossacarídeos diferentes, como galactose e glicose. A hidrogenação da lactose em lactitol é um desafio porque é um processo complexo e vários produtos secundários podem ser formados. Foi verificado que os catalisadores bimetálicos a base de Níquel (Ni) e Rutênio (Ru) suportados em dióxido de titânio

exibem uma seletividade notavelmente alta do lactitol (99,4%) (MISHRA et al, 2018, p.333). A hidrogenação da lactose pode ser seletiva ou dar vários produtos secundários como mostrada na Figura 1.

Figura 1 – Reação de hidrogenação da lactose em solução aquosa.



Fonte: MISHRA et al. (2018).

O lactitol é bastante utilizado na indústria alimentícia como adoçante focado para pacientes com diabetes, tendo 60% a quantidade de calorias por grama da sacarose (ZHANG et al., 2020, p.9488). Além disso, estudos mostram sua capacidade de ser um bom estimulante da flora intestinal, tendo ação probiótica (RAMOS-RAMOS et al., 2020, p.7).

Para realização deste tipo de reação, são indicados catalisadores suportados por Paládio, Rutênio, Níquel, entre outros (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p.83). Portanto, é de extremo interesse o estudo que agregue a utilização de um resíduo poluente da indústria como a CCA para beneficiar um composto que está em abundância e baixa demanda no mercado como a lactose.

1.2 OBJETIVOS

Neste contexto, a presente proposta objetiva avaliar o processo de fabricação de um catalisador bimetálico de Ni (10%) - Ru (1%), observando a deposição do níquel na superfície da cinza da casca de arroz visando as reações de beneficiamento da lactose por meio de sua hidrogenação catalítica.

1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Realizar a preparação de catalisador a base de níquel e rutênio suportado em CCA por via úmida, com acompanhamento da massa de impregnação final do níquel por meio de absorção atômica;
- Realizar a caracterização do catalisador por meio de técnicas de absorção BET, DRX e ponto de carga zero;
- Realizar testes de conversão e seletividade para o catalisador por meio de reações de hidrogenação da lactose para produção de lactitol em diferentes temperaturas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para realização do trabalho é importante a realização de um estudo para fundamentação teórica e revisão da literatura existente sobre o tema.

2.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ

São altamente difundidos estudos que analisam a composição química da cinza da casca do arroz, principalmente a presença de óxidos neste resíduo. A casca do arroz é composta por uma mistura de celulose, hemicelulose e lignina, além de uma grande quantidade de sílica e de outros óxidos (MIRMOHAMADSADEGHI; KARIMI, 2020, p.413).

A cinza da casca do arroz vem sendo objeto de estudo em diversas áreas acadêmicas nas últimas décadas. Como forma de procurar possíveis aplicações para este resíduo da indústria, muitos trabalhos de análise da composição físico-química da CCA foram realizados análises para determinar quais os principais componentes e suas composições. A Tabela 1 mostra a composição da cinza de casca de arroz em diversos estudos.

Tabela 1 – Composição da cinza da casca de arroz de acordo com estudos.

| Autor | Composição de óxidos em % (massa) | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MnO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ |
| PARK et al (2005) | 92,920 | 0,112 | 0,100 | 0,224 | 2,142 | 0,996 | 0,114 | 0,240 | 0,342 |
| RUKZON et al (2009) | 92,000 | 0,290 | 0,100 | 1,280 | 0,05 | 2,190 | N.I. | 0,37 | N.I. |
| RAHEEM; KAREEM (2017) | 82,140 | 1,340 | 1,270 | 1,210 | 0,140 | 2,090 | N.I. | 1,960 | 6,440 |
| VAYGHAN et al (2013) | 97,900 | 0,002 | 0,160 | 0,270 | 0,180 | 0,180 | N.I. | 0,090 | 0,130 |
| FERREIRA (2013) | 89,680 | 0,230 | 0,160 | 0,630 | 0,110 | 0,330 | N.I. | 0,380 | 0,520 |

Fonte: Autora.

*N.I. – Não Informado.

2.1.1 Usos da cinza da casca de arroz

Existem abundantes estudos sobre utilização da cinza da casca do arroz em diversas áreas. Uma das principais áreas de aplicação da CCA é na geração de energia. A queima da casca do

arroz apresenta ser uma boa alternativa para substituição do biodiesel na geração de energia em plantas elétricas de pequeno porte (QUISPE; NAVIA; KAHNAT, 2017, p. 201). Ainda, é útil na produção de etanol, sofrendo um pré-tratamento para hidrólise da celulose e hemicelulose por meio da utilização de álcalis, ácidos ou amônia (RAHNAMA et al. 2013, p.2881). Feito este pré-tratamento, as moléculas dos biopolímeros que sofreram quebra dão origem a carboidratos mais simples, que sofrem fermentação e produzem etanol (PRIYA et al., 2016, p.429).

Ainda, são abundantes os estudos sobre a utilização da CCA como um adsorvente no tratamento de efluentes contaminados com corantes (como azul de metileno, vermelho do congo e índigo-carmin), compostos orgânicos, pesticidas e ânions orgânicos e até metais pesados (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011, p.13590; SYUHADAH et al., 2012, p. 89; SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019, p.321).

Além disso, as cinzas da casca do arroz, ricas em sílica são bons adsorventes para metais pesados como mercúrio e chumbo. A cinética de adsorção depende fortemente dos tamanhos das partículas, do pH da solução onde está inserida a CCA e a baixa concentração de eletrólitos (GOODMAN, 2020, p. 143).

Também foi constatado que a CCA pode funcionar bem na remoção de metais como Zinco (II), Níquel (II) e Cádmio (II) a um pH igual a 6, obtendo-se taxas de remoções de 35,3; 27,8; e 23,3% respectivamente, seguindo um modelo cinético de adsorção de dois estágios (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006, p.266)

Foi analisada, também, a capacidade adsorptiva da CCA para adsorção de íons metálicos como: Cádmio II, Níquel II e Zinco II. Foi encontrada para o níquel uma capacidade adsorptiva máxima de saturação de 0,2839 mmol/g à 323 K utilizando o modelo cinético de Langmuir (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2007, p. 273).

Foi encontrado que a utilização da isoterma de Toth consegue englobar o equilíbrio de adsorção de níquel, cádmio e zinco para uma boa faixa de temperatura, havendo um aumento de adsorção com o aumento de temperatura, indicando um processo de adsorção endotérmico (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2007, p. 276).

2.1.1.1 Cinza da casca de arroz como suporte para catalisador

Devido altos teores de sílica presente na CCA, este resíduo torna-se um objeto de estudo precioso para produção de catalisadores (GOODMAN, 2020, p. 143). Sobre o uso específico da cinza da casca do arroz como suporte para produção de catalisadores, tem-se estudos desde a década de 90, sendo em sua maioria focados na utilização da CCA como suporte para catalisadores a base de níquel.

A cinza mostrou-se um bom suporte para produção de catalisadores a base de níquel para reações de metanação do CO_2 , obtendo-se uma seletividade na faixa de 80 a 90%, sendo testados catalisadores com teores de 1 a 30% de níquel em suas composições (CHANG, et al., 1997, p. 235).

Ainda, há estudos que utilizaram a sílica extraída da CCA como suporte para produção de catalisador a base de Li_2SiO_3 para realização de reações de transesterificação para produção de biodiesel; sendo obtida uma conversão de 99,5% de biodiesel (CHEN, et al., 2013, p.629).

Também, foi estudado o efeito da adição de Rutênio a um catalisador a base de níquel suportado em sílica da CCA para metanação de CO_2 . Foi observado para um catalisador de 5%Ni-0,8%Ru uma boa conversão de CO_2 e alta seletividade, indicando um bom catalisador e objeto de futuros estudos (PAVIOTTI et al., 2021, p.9).

2.2 BENEFICIAMENTO DA LACTOSE

A lactose é um dissacarídeo formado pela junção dos monossacarídeos glicose e galactose por meio de uma ligação glicosídica (BRUICE, 2017, p. 200).

Como formas de obter produtos de maiores valores agregados da lactose, na década de 1920 foram realizadas as primeiras reações de hidrogenação da lactose para obtenção do lactitol (SENDERENS, 1920, p. 50). O lactitol é um composto bastante utilizado na indústria podendo servir como laxante, surfactante, emulsificante e na indústria de alimentos dietéticos como adoçante, além de ser presente na produção de polímeros e hidrogéis (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p. 76).

Por meio da lactose é gerado o lactitol, um adoçante de baixo teor calórico com grande potencial de aplicação na indústria de alimentos. Geralmente, a reação de hidrogenação catalítica da lactose ocorre de acordo com um processo em três fases, onde: a fase líquida é representada pelo reagente em solução (neste caso a lactose); a fase gasosa é representada pelo hidrogênio e o catalisador representa a fase sólida (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p. 76).

Por meio de um balanço de metodologias, sabe-se que a utilização de catalisadores para hidrogenação da lactose consiste em três grupos mais aplicados: os catalisadores a base de níquel, os catalisadores a base de rutênio e os catalisadores a base de outros metais (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p.84).

Na década de 1920, foi desenvolvida uma técnica de preparação de catalisadores de níquel especificamente para este tipo de reação. Consiste na embebição de um metal catalítico como o níquel em outro metal cataliticamente inativo como o alumínio seguido pela lixiviação e pulverização do material inativo preparando assim os catalisadores de Raney-Ni. (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p. 84)

Foi constatado que apesar de eficientes, os catalisadores de níquel apresentam problemas para indústria a longo prazo como a sinterização do catalisador e lixiviação do níquel na corrente de produtos (KUUSISTO et al., 2006, p. 5909)

Sobre os catalisadores de rutênio, eram também bastante utilizados, porém com uma maior variedade de suportes, principalmente como: carvão ativado e sílica (que remete a CCA). Apresentam altíssimas seletividade sendo encontrados valores de até 98% para catalisadores suportados em carvão e 80% para catalisadores suportados em sílica gel (KUUSISTO et al., 2008, p. 76).

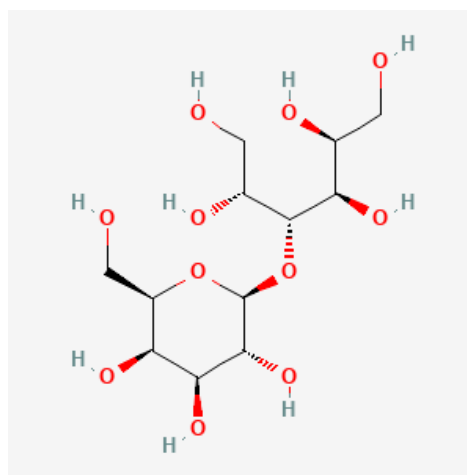
Foi observado que um catalisador a base de rutênio (5%) suportado em carvão ativado apresentou uma melhor relação de conversão e seletividade para reação de hidrogenação da lactose que um catalisador suportado em sílica (principal componente da CCA) (KUUSISTO et al., 2008, p. 71). No entanto, não é levada em consideração a vantagem ambiental de se utilizar a CCA como suporte para catalisadores desta reação.

2.2.1 Produção de Lactitol

Como demonstra a Figura 1, a obtenção de lactitol ocorre por meio da hidrogenação direta da lactose em lactitol, havendo ligação de um hidrogênio a um oxigênio da lactose (MISHRA et al., 2018, p. 326). O lactitol é o principal produto da reação de hidrogenação da lactose (ZHANG et al., 2020, p.9487).

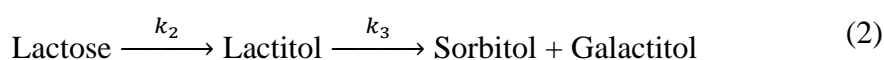
Representada na Figura 2, o lactitol é um chamado álcool de açúcar, ou seja, é um composto orgânico derivado de açúcar que contém o grupo hidroxila (- OH).

Figura 2 – Molécula de Lactitol.



Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2020).

Para este tipo de reação estudos cinéticos acerca a formação do lactitol foram realizados. Em muitos estudos foi realizado um modelo cinético onde a formação do lactitol depende somente da decomposição da lactose (KUUSISTO, et al., 2008, p. 75). Tal mecanismo é exposto na Equação 1.



Ainda, estudos mais recentes estabeleceram uma relação cinética entre a hidrólise do lactitol formado em sorbitol e galactitol, como é demonstrado na Equação 2 (DOLUDA, et al., 2013, p. 14076).

2.2.2 Formação de Lactulitol, Sorbitol, Galactitol e Ácido Lactobiônico

A depender da seletividade do catalisador utilizado e condições físico-químicas do meio, a hidrogenação da lactose pode acarretar a formação de subprodutos diferentes do produto principal lactitol, como é demonstrado na Figura 1 (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p. 79).

No caso da produção de lactitol, é comum surgimento do subproduto lactulitol em pequenas quantidades (ZHANG et al., 2020, p. 9488). Este açúcar de álcool é formado quando ocorre o processo de isomerização da lactose transformando-a em lactulose. A lactulose então sofre hidrogenação havendo formação do lactulitol (CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019, p. 86). Ainda, é possível que haja a hidrólise desse composto havendo formação de sorbitol e galactose.

No caso da formação dos subprodutos sorbitol e galactitol, além de serem obtidos pelo processo não controlado de hidrólise do lactulitol, podem ser formados quando ocorre a hidrólise da lactose formando moléculas de glicose e galactose. Esses compostos então são hidrogenados formando o sorbitol e galactitol (MISHRA et al., 2018, p.326).

Finalmente, no caso da formação do ácido lactobiônico ocorre o processo de equilíbrio entre o processo de desidrogenação e hidrogenação da lactose havendo formação do sal (MISHRA et al., 2018, p.326). Este composto é constituído por meio da ligação de uma molécula de ácido glucônico a uma molécula de galactose. Além da rota química, é possível obter o ácido lactobiônico por meio de rotas enzimáticas microbianas (CARDOSO et al., 2019, p.1672).

Estudos mostraram que a formação dos subprodutos segue a regra cinética citada anteriormente, onde a formação de sorbitol e galactitol dependem da formação de lactitol e as formações de lactulitol e ácido lactobiônico dependem da decomposição da lactose (DOLUDA et al., 2013, p.14076). Mecanismos recentes para a obtenção destes subprodutos são expostos pelas Equações 3 e 4.



2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Para um estudo qualitativo do catalisador e do suporte utilizado são empregados métodos de caracterização como medição da área superficial, diâmetro e volume dos poros do suporte e catalisador, além do estudo por meio de raios-X das estruturas da superfície trabalhadas e formadas durante o processo.

2.3.1 Análise por absorção atômica

A espectrometria por absorção atômica (AAS) é uma técnica analítica muito utilizada para determinar a presença e concentração de metais, semimetais e alguns elementos não metálicos (FERREIRA et al., 2018, p.1). A obtenção do espectro de absorção atômica é promovida por meio da excitação forçada da amostra a ser analisada por meio de radiação. Assim, o aparelho mede a radiação absorvida pelo elemento químico que está sendo estudado. Ao absorverem energia os átomos da amostra passam para níveis mais altos de energia, havendo absorção de energia por fótons pela amostra (GARCÍA; BAÉZ, 2012, p.2).

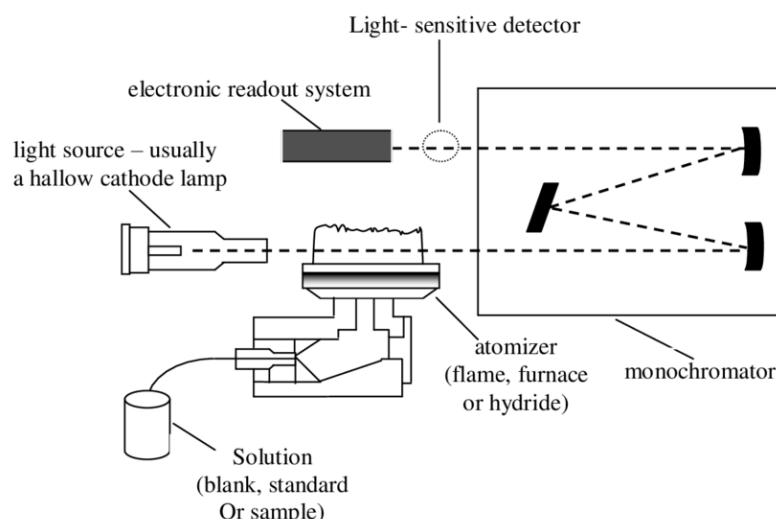
Assim, ao mudar de um nível de energia para outro, cada átomo emite um sinal de energia característico, permitindo obter a concentração da espécie por meio do espectro de energia singular emitido (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018, p. 108).

A medição da absorbância pelo aparelho segue o modelo da Lei Beer-Lambert, demonstrada na Equação 5, onde: A = absorbância; ε = coeficiente de absorção molar ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); c = concentração molar (M L^{-1}); l = comprimento do caminho óptico (cm); I_0 = intensidade da luz incidente; I = intensidade da luz transmitida (MCNAUGHT et al., 1997).

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (5)$$

O esquema de um aparelho de AAS está representado pela Figura 3.

Figura 3 – Esquema de um aparelho de AAS.



Fonte: FAANU; EPHRAIM; DARKO (2011).

O aparelho de obtenção do AAS é composto por:

- uma fonte de radiação, é muito comum a utilização de uma lâmpada catódica oca feita de um catodo metálico cilíndrico feito do mesmo elemento que se deseja analisar e um ânodo de tungstênio selados na parte interna (GARCÍA; BAÉZ, 2012, p.6);
- um atomizador, responsável pelo processo de atomização. O mais aplicado para amostras líquidas é o atomizador de chama podendo ser utilizado ar ou óxidos nitrosos de acetileno para produção da chama (GARCÍA; BAÉZ, 2012, p.6);
- um monocromador capaz de filtrar e isolar a luz transmitida pela amostra. Pode ser utilizado um prisma ou uma rede de difração (GARCÍA; BAÉZ, 2012, p.6);
- um detector que mede o comprimento de onda da luz transmitida pela amostra e produz uma corrente elétrica correspondente. Geralmente, é utilizado um fotomultiplicador (GARCÍA; BAÉZ, 2012, p.6);
- um processador de sinal responsável por realizar a integração do comprimento de onda absorvido (GARCÍA; BAÉZ, 2012, p.6).

Dentre as técnicas de atomização para absorção, a FAAS é a mais utilizada por ser relativamente simples e proporcionar leituras de amostras líquidas, mesmo apresentando a menor sensibilidade dentre as técnicas existentes. (FERREIRA et al., 2018, p.3)

2.3.2 Método Brunauer-Emmet-Teller

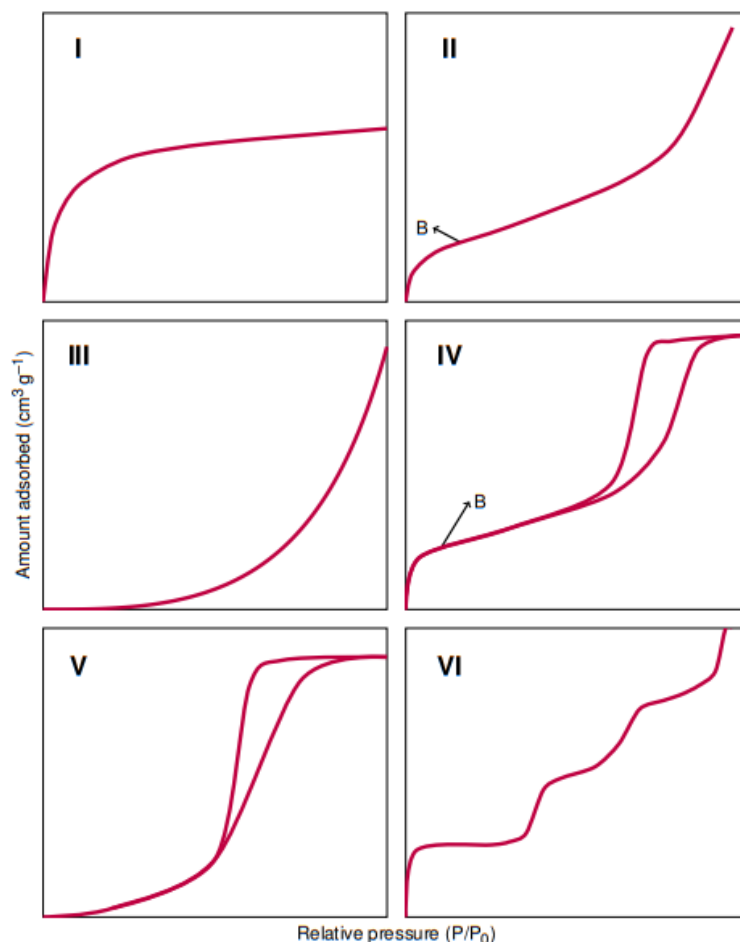
O método de análise Brunauer-Emmet-Teller (BET) é uma teoria analítica que visa a análise de superfície de uma determinada amostra, onde, por meio deste método é possível determinar a área superficial de um poro. É baseada na teoria de Langmuir de adsorção onde parte dos pressupostos que: há o comportamento ideal dos gases; somente há formação de uma monocamada; todos os sítios de uma superfície são iguais; o adsorvato e adsorvente não interagem; a molécula do adsorvato é imóvel (ROUQUEIROL et al., 2014, p.10).

O método de análise BET funciona por meio do estudo da adsorção do gás nitrogênio a frio, especificamente a uma temperatura de 77 K (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019, p. 2781). Foi observado que as curvas de adsorção de vários gases próximos de seus pontos de ebulição formavam formatos semelhantes a letra 'S'. Foi então determinado que o preenchimento da monocamada seguia o comportamento da porção linear inicial das isotermas de adsorção, chamado ponto B. A partir disto, foi possível calcular a área superficial por meio da quantidade de adsorvida neste ponto (ROUQUEIROL et al., 2014, p.10).

A teoria de BET descreve poros por meio de seus tamanhos onde micro-poros estão na faixa de 0,1 a 2 nm, meso-poros na faixa de 2 a 20 nm e macro-poros ficam acima de 20 nm podendo chegar até mais que 1000 micrômetros (ROUQUEIROL et al., 2014, p.12).

As isotermas de adsorção do gás nitrogênio pode ser classificadas em seis tipos: Tipo I ou isoterma de Langmuir onde os poros são preenchidos a uma baixa pressão relativa, ocorrendo um ganho de ângulo alto devido as interações adsorvente-adsorvato, como mostra a Figura 4 (ROUQUEIROL et al., 2014, p.13).

Figura 4 – Isotermas de adsorção de N₂ pelo método BET.



Fonte: BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE (2019).

Geralmente este tipo ocorre em zeólitas e alguns tipos de carvões ativados com micro poros estreitos; nos casos de Tipo II, as moléculas de N₂ são absorvidas em mono e multicamadas sem restrições, observando-se a Figura 4, é possível ver a mudança entre monocamada e multicamada no ponto B (ROUQUEIROL et al., 2014, p.13). Este tipo de isoterma comumente ocorre em materiais não porosos e materiais com abundância de macro-poros; nas isotermas do tipo III e V a baixas pressões expressão as fracas interações adsorvato-adsorvente (ROUQUEIROL et al., 2014, p.13). Portanto, este tipo de isotermas não permitem estimar a capacidade da monocamada de sólidos; nas isotermas do tipo IV, as interações entre as moléculas de gás e o adsorvente acarretam a formação da condensação capilar (ROUQUEIROL et al., 2014, p.13). Este tipo de manifesta para sólidos com micro e meso-poros; finalmente, no tipo VI tem-se a adsorção em multicamada em uma superfície uniforme não porosa. Geralmente ocorre na adsorção de argônio ou kriptônio em grafite em temperaturas onde o nitrogênio é líquido (ROUQUEIROL et al., 2014, p.13).

Caso ocorra a isoterma do tipo IV, a curva de dessorção será diferente da curva de adsorção, havendo formação de histerese (ROUQUEIROL et al., 2014, p.14).

Para uma análise de caracterização do catalisador de níquel suportado em cinza da casca do arroz são encontrados muitos estudos que utilizam do método Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.) para obtenção de valores para área específica dos catalisadores por meio da adsorção de partículas de N₂.

Foi constatado que um aumento da carga de porcentagem de massa de níquel proporcionou um aumento da área superficial ideal através do método B.E.T., ou seja, quanto maior a carga de níquel, maior a área superficial do catalisador (TSAY; CHANG, 2000, p.20).

Já para as análises da área superficial do níquel foi constatada uma carga ideal de 16,7% em massa para maximização da área superficial do metal, havendo um decrescimento com o aumento da carga (TSAY; CHANG, 2000, p.20)

Uma análise utilizando o método B.E.T. foi conduzida para catalisadores de níquel suportados em CCA. Foi constatado uma área superficial de 175 m²g⁻¹ quando medido um teor de níquel de 10,5% (ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014, p. 1659).

Já em relação a análises de 10% rutênio suportado em CCA foi constatada uma área superficial de 65,10 m²/g através do método BET. Ao sofrer calcinação a 700°C a área superficial do catalisador apresentou uma diminuição indicando um valor de 10,38 m²g⁻¹ (ADAM; BALAKRISHNAN; WONG, 2006, p. 9).

2.3.3 Difração de Raio-X

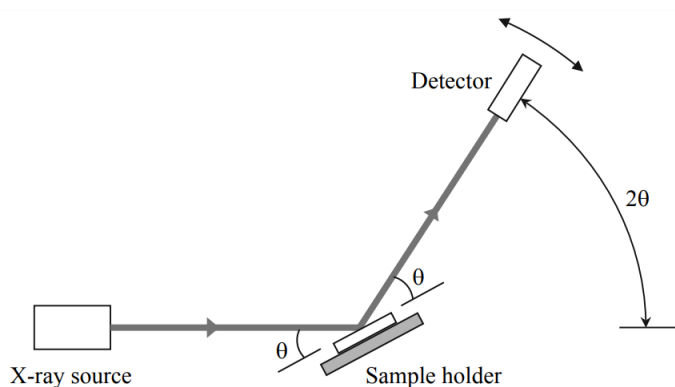
A análise da difração de raio X é um método analítico utilizado para reconhecer a estrutura cristalina de um material sólido. Funciona de forma que são incididos raios X no material a ser analisado e então são medidos os ângulos e intensidade dos raios refletidos (Equação 6).

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

Sendo: λ = comprimento de onda (m); d = espaçamento entre os ângulos (m); θ = ângulo de difração (°). O método DRX segue os princípios da equação de Bragg para a medição da intensidade e ângulo de difração dos raios.

Geralmente, a análise da difração de raios X é realizada por meio da medição do ângulo 2θ . O método funciona de forma que um raio de luz colimada é incidido na amostra a ser analisada (LEE, 2017, p. 5). A amostra fica disposta numa plataforma onde pode ser ajustada para que fique disposta num determinado ângulo desejado. Como é visível na Figura 5, detector mede a intensidade do raio que sofreu difração e o difratômetro mede o ângulo 2θ do raio incidido e detectado.

Figura 5 – Componentes de um difratômetro.



Fonte: LEE (2017).

Desta forma, a cristalografia por DRX é capaz de determinar o arranjo dos átomos em um cristal. Por meio dos ângulos encontrados pelo difratograma, é possível obter um gráfico tridimensional da intensidade dos elétrons presentes na estrutura cristalina. Assim, é possível encontrar a posição dos átomos e suas ligações químicas e grau de desordem (LEE, 2017, p. 5).

Já uma análise de difração raios X (DRX) sobre catalisadores de níquel suportados em cinza da casca do arroz mostrou um aumento dos picos difração com o aumento dos teores de níquel, indicando a formação de cristais maiores do metal com o aumento da carga de níquel (ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014, p. 1660).

Pode-se dizer que em baixos teores, o níquel dispersa de forma uniforme pela camada do suporte. Com o aumento da concentração mássica do metal, ocorre a formação de aglomerados de níquel (TSAY; CHANG, 2000, p. 19).

2.3.4 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero trata-se do valor de pH onde há adsorção dos íons H^+ e OH^- igualmente. Pode ser determinado é por meio de titulação potenciométrica, ou seja, são construídas curvas eletrolíticas de potencial em diferentes potenciais e o ponto onde ocorre efeito salino nulo é o ponto de carga zero (PÉREZ; CAMPOS; TEIXEIRA, 2017, p. 249).

2.4 ANÁLISE DE SOLUÇÕES POR MEIO DE CROMATOGRAFIA

A cromatografia é um método de separação analítico que funciona por meio das diferenças de polaridades e afinidades de uma mistura com uma certa fase estacionária utilizada. Assim, as diferenças de velocidades de escoamento devido influenciam da polaridade permite separação de vários solutos (SKOOG et al., 2014, p. 912).

Fase estacionária pode ser classificada em dois tipos: planar ou coluna. No caso da utilização de colunas, a fase estacionária é disposta em um cilindro e a fase móvel movimentase pela coluna por meio de gravidade ou de aplicação forçada de pressão. Já a fase móvel, como o nome indica, vai escoar pela fase estacionária arrastando a mistura de diferentes compostos. Esta fase móvel por ser um líquido, gás ou um fluido supercrítico (SKOOG et al., 2014, p. 912).

Na cromatografia de coluna, é muito aplicado o método de eluição, que consiste na lavagem dos solutos por meio da fase estacionária proporcionado pelo escoamento da fase móvel. Assim, a fase móvel que sai no final da coluna é chamada de eluato e eluente é o solvente utilizado (SKOOG et al., 2014, p. 912).

2.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência é um tipo de cromatografia por eluição bastante utilizada na determinação das espécies de um soluto. Neste tipo, é utilizada uma fase móvel líquida – a amostra de solutos – e a fase estacionária pode variar entre: cromatografia líquido-líquido; cromatografia de íons; cromatografia líquido-sólido; cromatografia por exclusão; cromatografia quiral; e cromatografia por afinidade (SKOOG et al., 2014, p. 917).

Para o bombeamento da solução pela coluna de cromatografia é aplicada uma pressão no líquido e são utilizados recheios de diâmetros entre 3 e 10 μm , sendo muito comumente usada uma resina. É muito utilizada a sílica como suporte para o recheio e a fase estacionária é comumente composta por um composto orgânico ligado a superfície do suporte (SKOOG et al., 2014, p. 930).

Para a cromatografia líquido-líquido é utilizado uma fase estacionária que não se misture com a fase móvel, ou seja, as duas são imiscíveis. Assim, os recheios de fase normal seguem a ordem da fase estacionária ser polar e a fase móvel apolar. Também podem existir recheios de fases reversas (SKOOG et al., 2014, p. 936).

Este tipo de cromatografia é bastante utilizado pela indústria alimentícia na separação de misturas como adoçantes, antioxidantes, aflotoxinas, aditivos, entre outros (SKOOG et al., 2014, p. 936). Assim, é indicada na análise dos produtos obtidos pela hidrogenação da lactose.

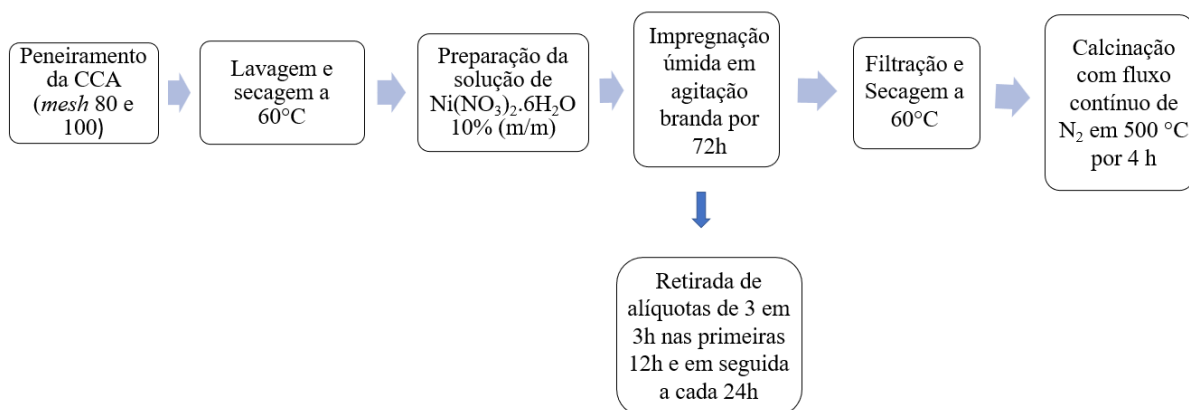
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco seguindo as seguintes etapas:

3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Inicia-se o estudo realizando a preparação e impregnação do suporte CCA com os metais base para o catalisador. O processo de impregnação seguiu as etapas demonstradas pelo fluxograma da Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma para o processo de impregnação do metal Níquel.



Fonte: Autora.

A cinza da casca de arroz irá passar por um conjunto de peneiras de Taylor (Viatest GmbH) de *mesh* 80 e 100 respectivamente, como mostra a Figura 7.

Figura 7 – Peneiras para seleção de partículas desejadas.



Fonte: Autora.

Em sequência, as cinzas selecionadas na granulometria adequada foram lavadas com água fervente e então colocadas para secar em uma estufa a uma temperatura de 60 °C.

Foi preparada uma solução de sal de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 97% de pureza) e diluído em 200 mL de água destilada. A massa do sal foi medida de forma que a concentração de níquel em 20 g de catalisador seja equivalente a 10% (m/m).

A solução preparada foi disposta em um Erlenmeyer de 250 mL com tampa e então foram introduzidas as 20 g do suporte CCA sob agitação branda contínua (Manta agitadora FISATOM 752A) por um período de 72 horas. O arranjo montado está apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Dispositivo utilizado na etapa de impregnação por via úmida.



Fonte: Autora.

Durante realização do estudo cinético de adsorção do sal no suporte foram retiradas alíquotas de 1 mL com o auxílio de uma seringa e um microporoso. Foi retirada uma amostra inicial t_0 e em seguida foram retiradas amostras de 3 em 3 horas até completar 12 h.

Em seguida foram retiradas 1 amostra por dia até completar as 72 horas. Em seguida, estas amostras serão analisadas por meio de absorção atômica a fim de analisar o decaimento da concentração do sal na solução.

Após a impregnação, foi realizada uma filtração a vácuo da mistura e o material sólido foi colocado para secar na estufa a 60°C por 24 horas. Ao retirar da estufa o sólido será mantido em dessecador até temperatura ambiente e em seguida armazenado em um pote fechado a fim de evitar absorção da umidade do ar.

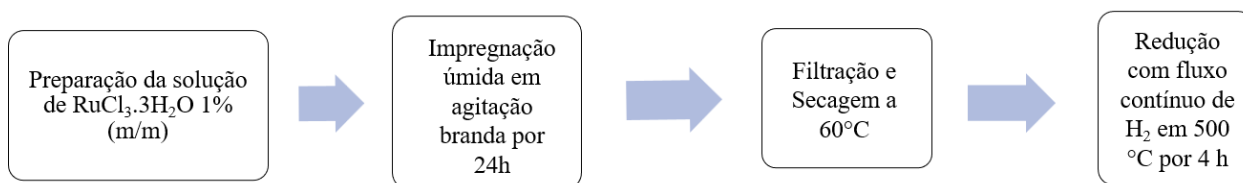
Com o material sólido seco, é realizada a calcinação do sal impregnado em Níquel metálico na superfície da CCA. Esta etapa foi realizada com o auxílio de um reator tubular de cerâmica com forno acoplado (LINDBERG/BUE Modelo TF55030C) utilizando gás nitrogênio em uma vazão de cerca de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a 500°C por 4 horas.

Por meio deste processo, ocorre a reação expressa pela Equação 7. Como se trata de um catalisador bimetálico, o catalisador preparado segue para uma nova impregnação.



A segunda impregnação, necessária para a deposição do metal Rutênio no catalisador, seguiu o processo representado no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma do processo de impregnação do metal Rutênio.



Fonte: Autora.

Assim, uma solução de sal de rutênio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99% de pureza) foi preparada em 200mL de água destilada. A massa do sal foi medida de forma que a concentração de rutênio na massa final de catalisador obtida após a calcinação anteriormente realizada seja equivalente a 1% (m/m).

A solução preparada foi disposta em um Erlenmeyer de 250 mL com tampa e então foram introduzidas as 20g do catalisador Ni/CCA sob agitação branda contínua (Manta agitadora FISATOM 752A) por um período de 12 horas.

Após a impregnação, foi realizada uma filtração a vácuo da mistura e o material sólido será colocado para secar na estufa a 60°C por um período de 24 horas. Ao retirar da estufa o sólido foi armazenado em um pote fechado a fim de evitar absorção da umidade do ar.

Com o material sólido seco, foi realizada a redução do sal em Rutênio metálico. Esta etapa será realizada com o auxílio de um reator tubular de cerâmica com forno acoplado (LINDBERG/BLUE Modelo TF55030C) utilizando gás hidrogênio em uma vazão em cerca de 50 mLmin⁻¹ a 500 °C por 4 horas.

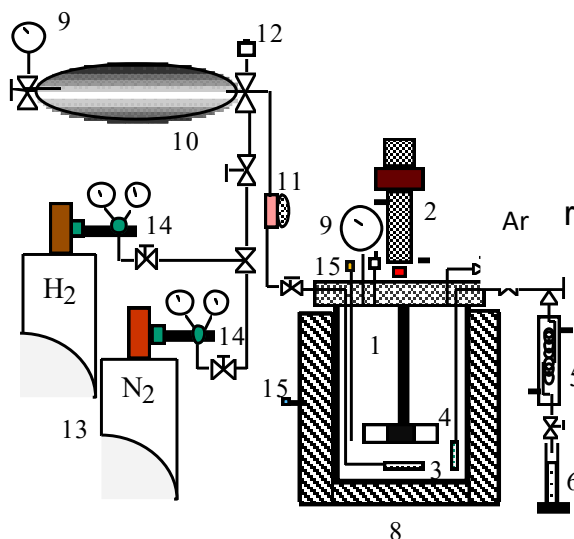
Por meio deste processo, ocorrem as reações descritas nas Equações 8 e 9.



3.2 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA LACTOSE

O catalisador preparado pela metodologia descrita anteriormente foi testado para a reação de hidrogenação da lactose para obtenção de lactitol. Foi utilizado um reator trifásico tipo PARR modelo 3543 de aço inoxidável 316, mostrado na Figura 10, com volume total de 1L operando em semi-batelada. As soluções de lactose foram preparadas numa concentração de 100 g.L^{-1} em água destilada e 0,7 L foram colocados no reator e adicionados 5 g de catalisador. As reações serão realizadas a 500 Psi em temperaturas de 140, 150 e 160°C por 4 horas. Foram retiradas amostras do reator a cada 30 minutos. As amostras coletadas serão filtradas e diluídas na razão de 1:5 em água destilada possibilitando a leitura da amostra que será realizada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Figura 10 – Dispositivo Experimental do reator PARR.



Fonte: SILVA (2019).

1. Reator; 2. Agitador mecânico; 3. Difusor poroso; 4. Coletor poroso; 5. Coletor de amostra; 6. Tubo de amostra; 7. Válvula agulha; 8. Isolamento do forno; 9. Manômetro; 10. Reservatório de gás; 11. Válvula reguladora de pressão; 12. Válvulas; 13. Cilindros de gás; 14. Regulador de Pressão; 15. Termopar.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

São descritas as metodologias utilizadas para cada método de caracterização do catalisador e suporte.

3.3.1 B.E.T.

Para a medição da área superficial do sólido catalítico foi utilizado o método B.E.T. de fisissorção por meio da adsorção de N_2 . Por meio deste método foi possível determinar o volume e diâmetro dos poros do material.

Para esta análise primeiro, foi analisado o sólido composto pela cinza da casca do arroz selecionada por meio de peneiração e em seguida foi realizada a análise do catalisador, ou seja, da CCA impregnada com os metais Níquel e Rutênio.

A análise textural do material foi feita por meio de adsorção de N_2 a 77 K em um analisador da marca QUANTACHROME, modelo NOVA E1000.

Já para a análise do tamanho dos poros, seguiu o modelo Dollimore-Heal para classificação da classe de diâmetros onde: micro-poros são aqueles com diâmetros menores que 20 Å; meso-poros classificam-se como tendo poros entre 20 Å e 500 Å; e macro-poros são aquelas superfícies onde os diâmetros são maiores que 500 Å (SING et al., 1985, p. 606).

3.3.2 DRX

Para a realização dos difratogramas de raio X, o material foi enviado para a Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE. Utilizou-se o Difractômetro de Raios-X RIGAKU – modelo SMATLAB – por meio de uma fonte de radiação de $Cu-K\alpha$ a uma voltagem de 30 kV e corrente de 30mA. Os ângulos para obtenção dos dados ficaram na faixa de 2θ de 10° a 70° utilizando um passo de 0,05° e iterações de tempo de 5 segundos.

Assim como no método BET, foi inicialmente realizada a amostra da CCA selecionada e em seguida foi realizada a análise do catalisador final.

3.3.3 Ponto de carga zero

Para determinação do ponto de carga zero foram preparadas soluções de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ em 11 pHs iniciais distintos, sendo esses: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Essas

soluções foram preparadas usando água deionizada e foi-se ajustando o pH das soluções conforme necessário por meio de soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Feitas as soluções foram adicionadas 20 mL de cada solução em tubos de ensaio com tampas rosqueáveis e foram acrescidos a cada tubo 20 mg de CCA. Em seguida, os tubos foram tampados e mantidos sob agitação em banho maria tipo Dubnoff com movimento orbital a uma temperatura constante de 25°C por 24 horas. Finalizada esta etapa, as soluções foram filtradas com papel filtro qualitativo e os valores de pH finais foram determinados por meio de um pHmetro de bancada. Cada ponto da amostra foi feito em triplicata.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram filtradas com um auxílio de filtro de poroso na saída do reator e em seguida foram filtradas novamente por meio de um filtro de seringa. Em seguida, foi realizada uma diluição de 1:5 das amostras com água destilada a fim de adaptar a leitura para o cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE).

No cromatógrafo, foi realizada a análise por meio do índice de refração (IR) a uma vazão de escoamento de $0,8 \text{ mL.min}^{-1}$ a uma temperatura $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Para fase móvel foi utilizada água MILLI-Q. O equipamento é composto por uma bomba VARIAN *prostar* e coluna do tipo AMINEX HPX 87P. Por meio deste método foi possível analisar a decomposição do reagente e formação dos produtos ao decorrer da reação.

No intuito de evitar erros devido a variações na sensibilidade na detecção do aparelho, foi utilizado um padrão interno na injeção de todas as amostras. O padrão interno foi um composto não produzido pela reação e que pode ser observado nitidamente pelo cromatograma emitido. Foi utilizada uma solução de Manitol em concentração conhecida, onde foi realizada uma curva de calibração para este composto e foi injetado 1 mL da solução preparada em cada diluição realizada para a análise das amostras.

Para a observação analítica da reação foram realizadas curvas de calibração por meio de padrões de concentrações conhecidas de lactose, lactitol, galactitol e sorbitol.

Para os cálculos de conversão foi utilizada a Equação 10. Sendo: X = Conversão do reagente num determinado tempo t (%); C_0 = Concentração inicial do reagente (mol. L^{-1}); C_t = Concentração do reagente no tempo t (mol. L^{-1}).

$$X(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (10)$$

Já para a observação da seletividade de um determinado produto num tempo t foi determinada por meio da Equação 11, onde: $C_{\text{Produto}, i}$ = Concentração do produto desejado num determinado ponto 'i' (mol/L); $C_{0, \text{Reagente}}$ = Concentração inicial do reagente (mol/L); $C_{\text{Reagente}, i}$ = Concentração do reagente num determinado ponto 'i' (mol/L).

$$S(\%) = \frac{C_{\text{produto}, i}}{C_{0, \text{Reagente}} - C_{\text{Reagente}, i}} \cdot 100 \quad (11)$$

Já a curva de calibração do manitol segue um comportamento linear, representado na Equação 12, onde: $C_{P.I.}$ = concentração do padrão interno (mol/L); f = coeficiente angular na curva ($\text{mol L}^{-1} \text{mV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); $S_{P.I.}$ = área do pico no cromatograma (mV.s).

$$C_{P.I.} = f \cdot S_{P.I.} \quad (12)$$

A partir da curva de calibração do padrão interno são realizadas as curvas de calibração dos outros compostos envolvidos na reação por meio de relações gráficas onde o eixo 'y' é expresso pela razão das concentrações entre o produto e padrão interno e no eixo 'x' a razão entre as áreas do produto e do padrão interno, expresso pela Equação 13, onde: C_P = concentração do produto (mol/L); f^i = coeficiente angular na curva ($\text{mol L}^{-1} \text{mV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); S_P = área do pico do produto no cromatograma (mV.s).

$$\frac{C_P}{C_{P.I.}} = f^i \cdot \frac{S_P}{S_{P.I.}} \quad (13)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são discutidos os resultados em relação a caracterização do catalisador preparado e o desempenho cinético da reação de hidrogenação catalítica da lactose utilizando este catalisador.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Foi estimada a massa de níquel adsorvida pelo suporte do catalisador através do método de absorção atômica, além de análises por meio da técnica de adsorção/dessorção de N_2 pelo método BET, difração de raio-X e estudo do ponto de carga zero.

4.1.1 Massa adsorvida de Níquel na CCA

Para a avaliação da preparação do catalisador na fase de impregnação no metal Ni sobre a CCA por via úmida. Foram verificados os teores de Ni ao longo do tempo, na solução aquosa de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Os dados estão dispostos na Tabela 3 do APÊNDICE B- DADOS DE ABSORÇÃO ATÔMICA E DAS REAÇÕES.

Por meio da análise de absorção atômica das alíquotas retiradas no processo de impregnação, foi visto que após 74 horas do processo de impregnação, a concentração final da solução atingiu o menor valor do processo sendo igual a $9,230 \text{ g.L}^{-1}$. Assim, sabendo-se que a concentração inicial foi de $9,520 \text{ g.L}^{-1}$, é possível calcular a massa real do metal adsorvida pelo suporte em uma solução de 200 mL.

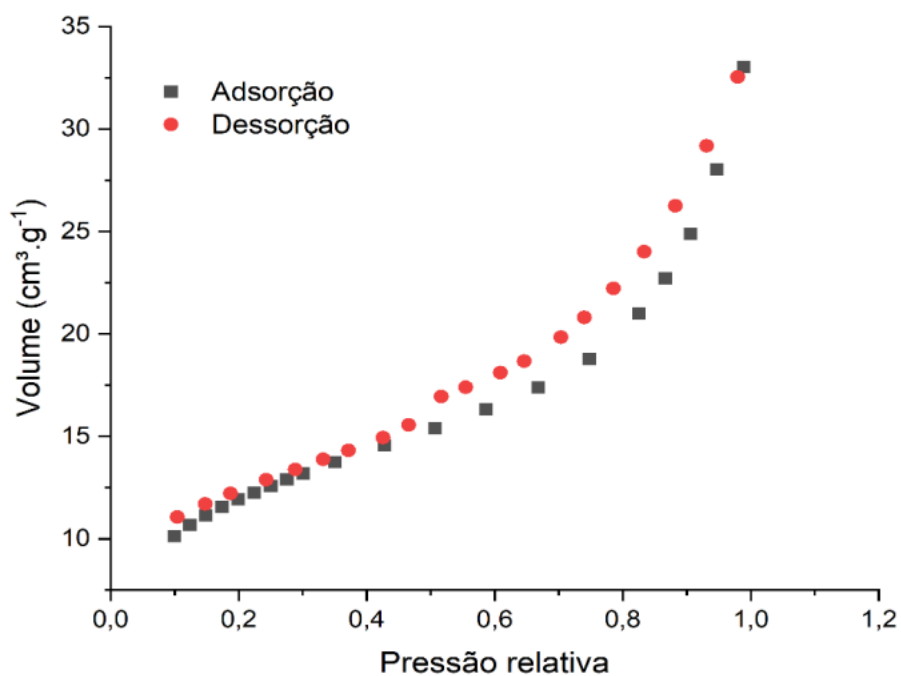
Foram adsorvidos 0,58 g de Níquel no processo de impregnação, sabendo que a massa do suporte CCA totalizou um valor de 20,0611 g, a massa do metal no suporte equivale a um catalisador contendo 0,29% de Níquel.

Portanto, pode-se dizer que houve baixa adsorção de Ni em CCA a pH natural e temperatura ambiente. É de interesse a realização de estudos futuros os quais analisem a eficiência de adsorção do metal em condições diferentes de pH e de temperatura.

4.1.2 Análise B.E.T.

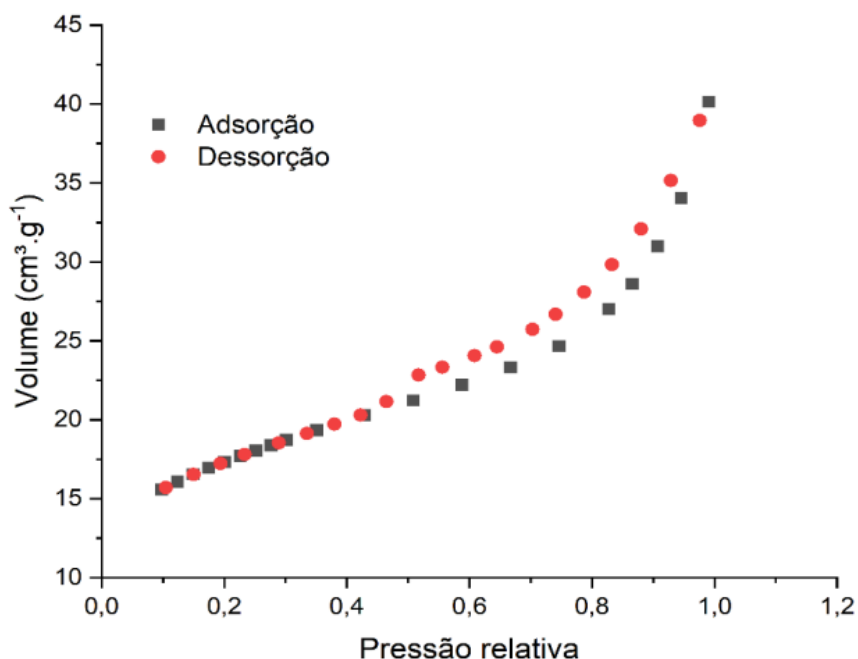
Os gráficos para as análises pelo método BET do catalisador Ni (10%) -Ru (1%) /CCA podem ser observados nas Figuras 11 e 12.

Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção da CCA utilizada como suporte.



Fonte: RIBEIRO NETO (2022).

Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador.



Fonte: RIBEIRO NETO (2022).

Por meio dos gráficos obtidos pelas análises, pode-se dizer que as isotermas de adsorção se assemelham as isotermas do tipo IV por meio do *loop* de histerese observado, demonstradas na Figura 4.

Observando a Tabela 2, referente aos valores da análise textural dos analitos pode-se dizer que houve um aumento da área superficial do sólido após a realização da impregnação dos metais. Resultados semelhantes foram observados em outros estudos, onde após a impregnação de catalisadores contendo Níquel, Cobalto e Rutênio calcinados a uma temperatura de 750 °C sofreu aumento de sua área superficial em comparação ao suporte. O ocorrido é explicado de forma que as fases de metais ativos não preencheram os poros internos do suporte utilizado, mas concentraram-se na superfície, onde formaram estruturas de altas áreas superficiais (ARAMOUNI et al., 2021, p.3).

Tabela 2 – Propriedades do suporte e do catalisador.

| Analito | S_{BET} (m ² /g) | V_P (cm ³ /g) | D_P (Å) |
|-------------|-------------------------------|----------------------------|-----------|
| CCA | 41 | 0,043 | 42,7 |
| Catalisador | 56 | 0,053 | 37,6 |

Fonte: Adaptado de RIBEIRO NETO (2022).

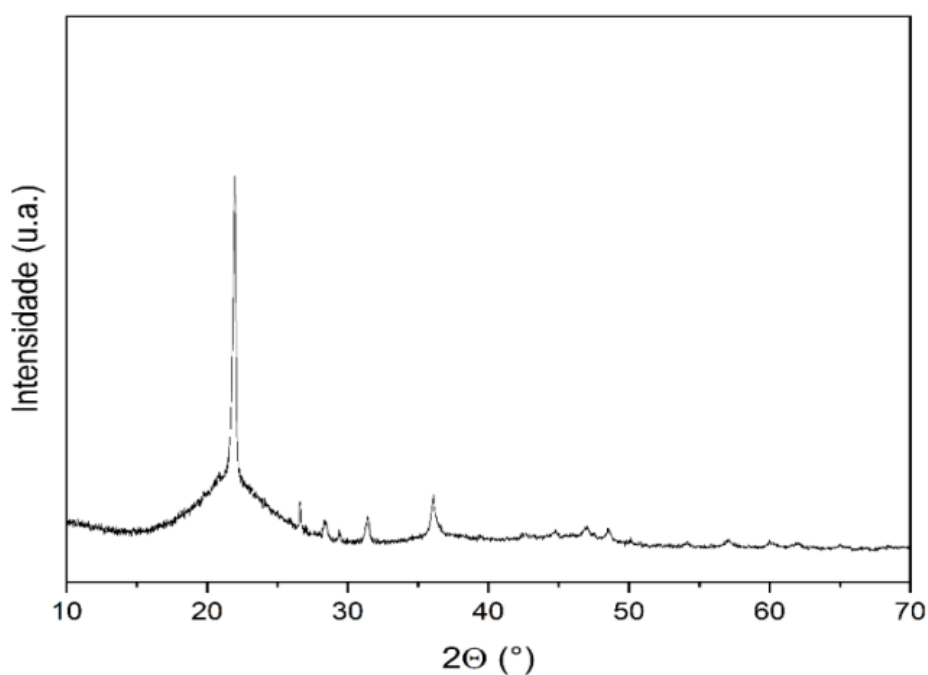
Consequentemente, também foi observado um aumento nos volumes dos poros com a impregnação dos metais no sólido.

Como os diâmetros ficaram em torno de 20 a 500 Å, pode-se concluir por meio do modelo Dollimore-Heal que o sólido contém meso-poros (KANEKO, 1994, p. 60)

4.1.3 Análise DRX

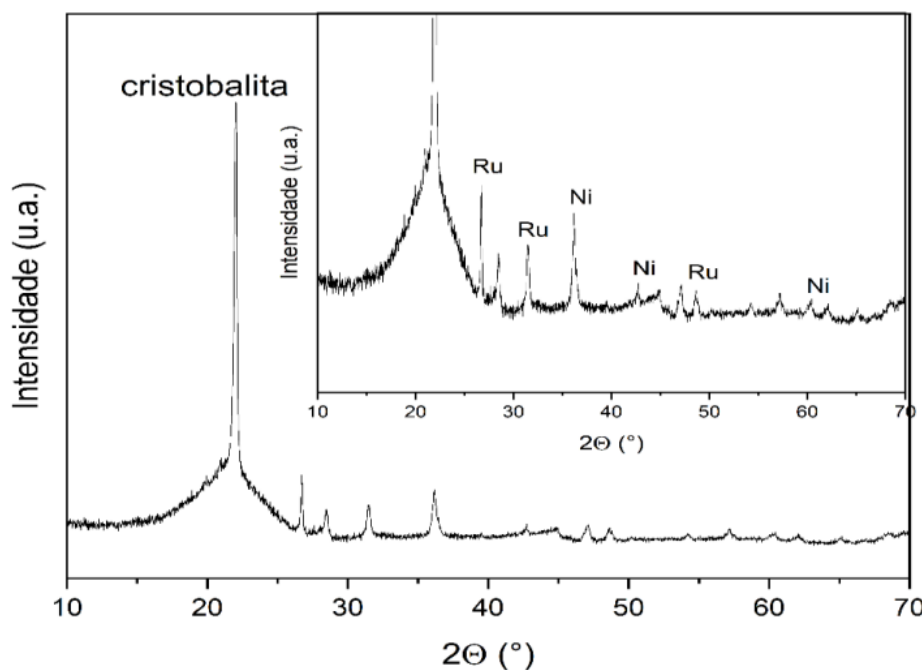
Os difratogramas de raio-X obtidos para a cinza da casca de arroz (suporte) e para o catalisador de Ni(10%)-Ru(1%)/CCA podem ser vistos nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 – Difratograma para o suporte CCA.



Fonte: RIBEIRO NETO (2022).

Figura 14 – Difratoograma para o catalisador Ni (10%) -Ru (1%) /CCA.



Fonte: RIBEIRO NETO (2022).

Observando o gráfico da Figura 11, pode-se dizer que há a presença de sílica na forma cristalina, havendo a formação de um pico expressivo no ângulo 2θ igual a $21,8^\circ$. Pode-se dizer que este pico representa a presença de cristobalita, uma espécie de polimorfo de SiO_2 com quartzo, beta-quartzo tridimita, coesita e stishovita (MICHALSKI et al., 2003, p. 7). Resultados semelhantes foram encontrados indicando a presença deste em estudos de caracterização da CCA semelhantes (NASCIMENTO et al., 2015, p. 638). Os outros picos observados correspondem a presença dos outros óxidos presentes demonstrados na Tabela 1.

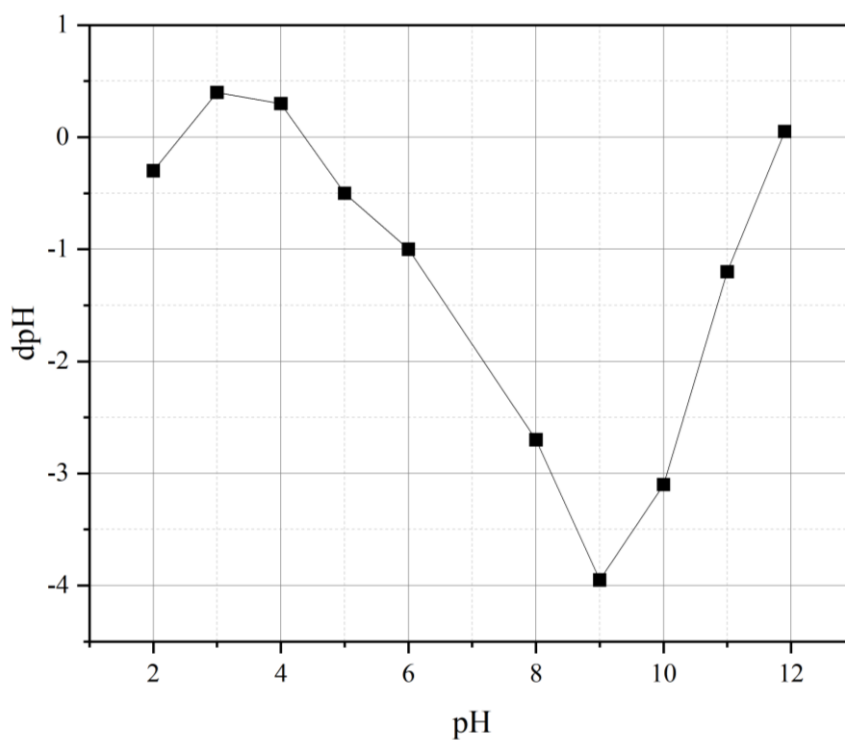
Para a análise do catalisador, na Figura 12, é observado novamente o pico intenso em 2θ igual a $21,8^\circ$ indicando presença de cristobalita. As principais diferenças observadas foi a presença de picos nos ângulos de 2θ iguais a $36,2^\circ$; $43,3^\circ$; e $62,9^\circ$ indicadores da presença do metal níquel e para 28° , $32,1^\circ$ e 45° ângulos atribuídos a presença do metal rutênio (PAVIOTTI et al., 2021, p.4)

Assim, por meio disso, pode-se dizer que a impregnação realizada foi bem concebida - mesmo os testes de absorção atômica indicando uma massa não tão alta do metal Ni - devido alto grau de cristalinidade após o processo de impregnação e calcinação da CCA. Além disso, por meio do segundo difratograma é possível observar a presença dos metais utilizados na impregnação, indicando um bom processo.

4.1.4 Ponto de carga zero

Para o encontro do ponto de carga zero foi realizado o gráfico expresso na Figura 15, indicando uma relação entre pH e potencial. Como é possível observar, a dpH nula do material ocorre entre os pHs de 4 e 5. Assim, o ponto de carga zero, ou seja, o ponto onde há ionização igualmente dos íons H^+ e OH^- ocorre aproximadamente no pH 4,5.

Figura 15 – Gráfico de pH inicial *versus* potencial para o catalisador.



Fonte: Adaptado de RIBEIRO NETO (2022).

4.2 PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE

O desempenho do catalisador preparado, além das condições físico-químicas do meio para a reação de hidrogenação catalítica foram analisados analiticamente por meio de cromatografia. Foram observadas as concentrações dos compostos presente no meio além de serem calculadas as conversões e seletividades das reações.

4.2.1 Efeito da temperatura na reação

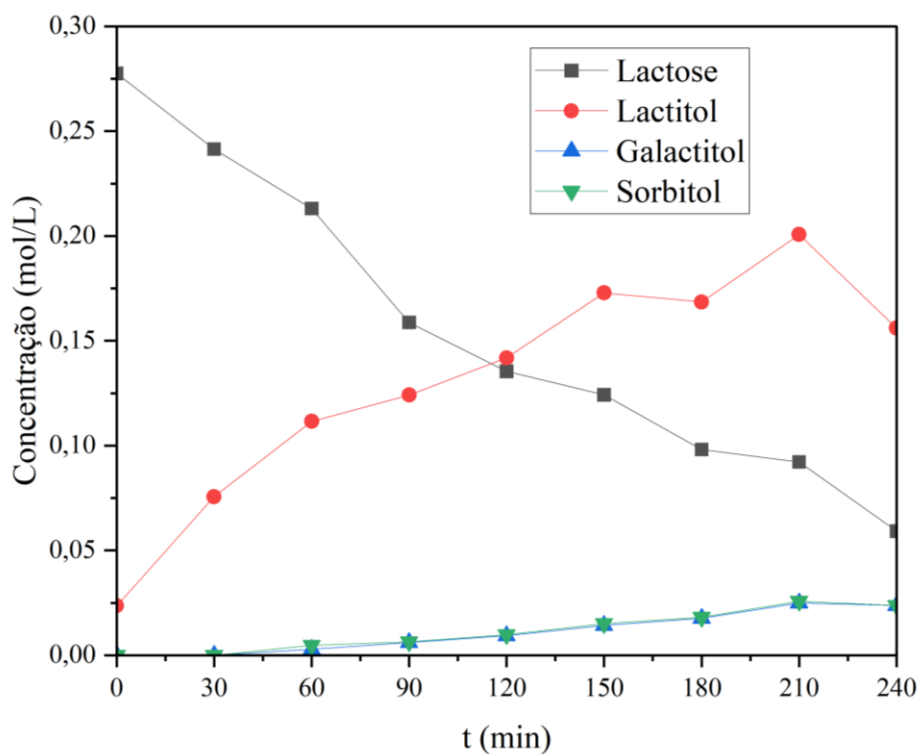
A fim de se observar o efeito da temperatura no comportamento da reação, foram realizados três processos de hidrogenação da lactose a concentrações iniciais constantes iguais a 100 g/L a partir de lactose monoidratada. Foram realizadas reações em temperaturas iguais a 140, 150 e 160 °C. As concentrações dos compostos observadas foram encontradas por meio das curvas de calibração e suas equações analíticas dispostas nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 do APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS. Todos os ensaios foram realizados em períodos de 4 horas, pressão de 500 psi e agitação de 500 RPM. Os resultados encontrados por meio de análise por cromatografia líquida/líquida estão dispostos nas Tabelas 4, 5 e 6 no APÊNDICE B – DADOS DE ABSORÇÃO ATÔMICA E DAS REAÇÕES.

Pela análise cromatográfica das reações, foi observado a formação de outros subprodutos além do lactitol, sendo os principais subprodutos identificados os polióis: galactitol e sorbitol. Além disso, foi observada em menor escala a formação de outros subprodutos da reação indicada na Figura 1, porém devido à natureza rara e custosa destes produtos, não foi possível realizar a identificação e quantificação por cromatografia, sendo somente analisado o produto principal, e os subprodutos galactitol e o sorbitol.

Observando a Figura 16, para a reação de 140 °C, é possível constatar que a concentração inicial de lactose foi de 0,2775 mol/L, no tempo 0, ou seja, quando todas as condições físicas são atingidas pelo sistema. Logo nas primeiras 2 horas de reação, a lactose sofreu quase 50% da diminuição na sua concentração e nas últimas 2 horas houve uma taxa de diminuição mais lenta de sua concentração. Foi observado também uma concentração final de lactitol de 0,1560 mol/L, indicando cerca de 53,7056 g/L.

Além disso, foi observada a formação simultânea dos subprodutos galactitol e sorbitol ao decorrer da reação, de acordo com o mecanismo proposto por Doluda et al., 2013, p. 14076, sendo suas concentrações finais iguais a 0,0237 mol/L para ambos os subprodutos. Também foi observado que não houve consumo total do reagente, havendo uma concentração final 0,0591 mol/L de lactose.

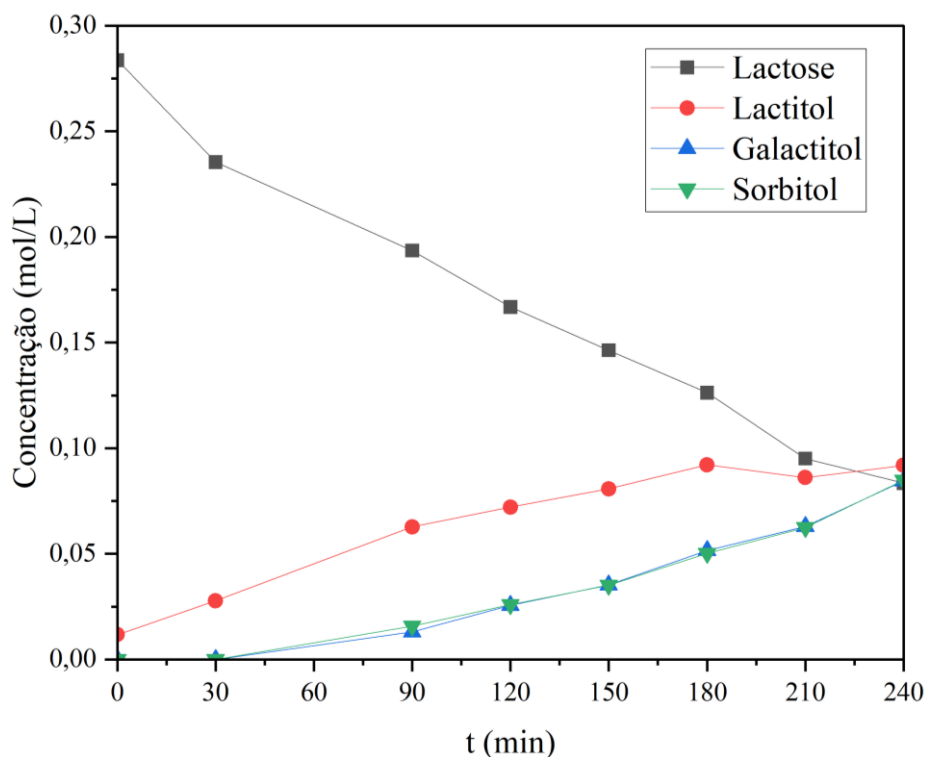
Figura 16 – Evolução cinética da reação de hidrogenação catalítica da lactose à 140 °C, 500 psi e rotação de 500 RPM.



Fonte: Autora.

Já na Figura 17, é possível observar a evolução das concentrações do reagente e produtos ao decorrer do tempo a 150 °C. Foi observada uma concentração inicial de 0,2836 mol/L de lactose. Ao final da reação foi observada uma concentração final de lactose maior que a concentração medida na reação de 140°C. Ainda, foi observada uma menor produção do produto principal, havendo uma concentração final de lactitol de cerca de 0,0919 mol/L. Já as concentrações dos subprodutos galactitol e sorbitol ficaram em cerca de 0,0845 e 0,0848 mol/L respectivamente. A partir disto, pode-se observar que o aumento de temperatura favoreceu a formação dos subprodutos, provavelmente a partir da degradação do lactitol.

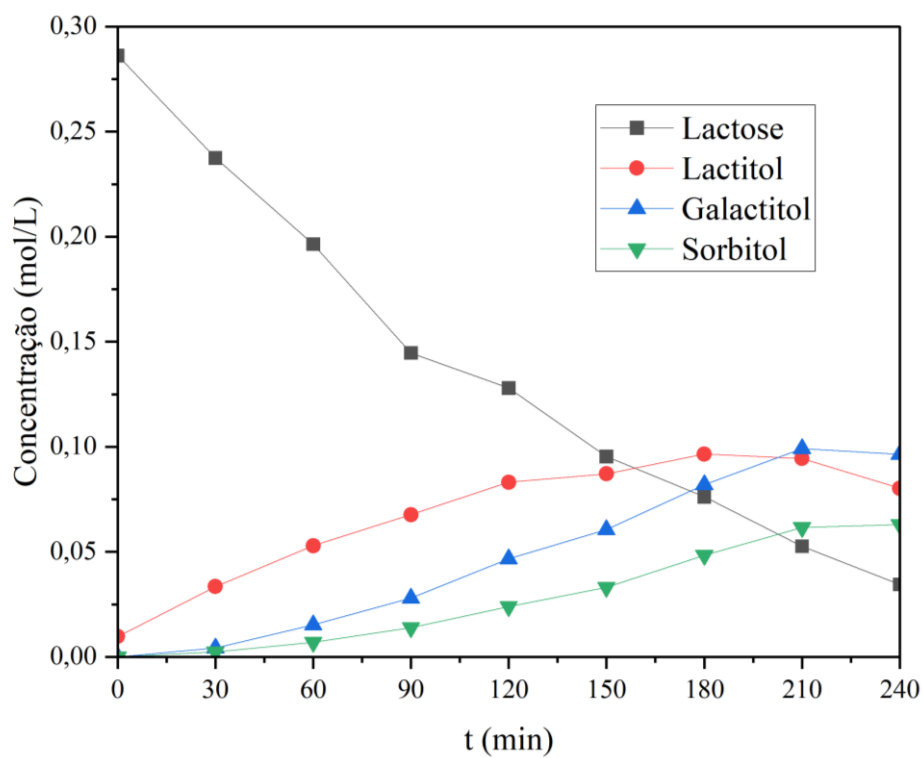
Figura 16 – Evolução cinética da reação de hidrogenação catalítica da lactose à 150 °C, 500 psi e rotação de 500 RPM.



Fonte: Autora.

Finalmente, observa-se a evolução da reação de 160 °C por meio da Figura 18. É possível observar um bom consumo do reagente lactose durante esta reação, no entanto ao seu final constata-se que a concentração molar do subproduto galactitol foi maior que do produto principal lactitol. É observada uma concentração final de lactose de 0,0345 mol/L sendo a menor concentração de todas as reações realizadas. Já a concentração finais do lactitol fica em torno de 0,0802 mol/L e as concentrações de galactitol e sorbitol foram iguais a 0,0964 e 0,030 mol/L respectivamente.

Figura 17 – Evolução cinética da reação de hidrogenação catalítica da lactose à 160 °C, 500 psi e rotação de 500 RPM.

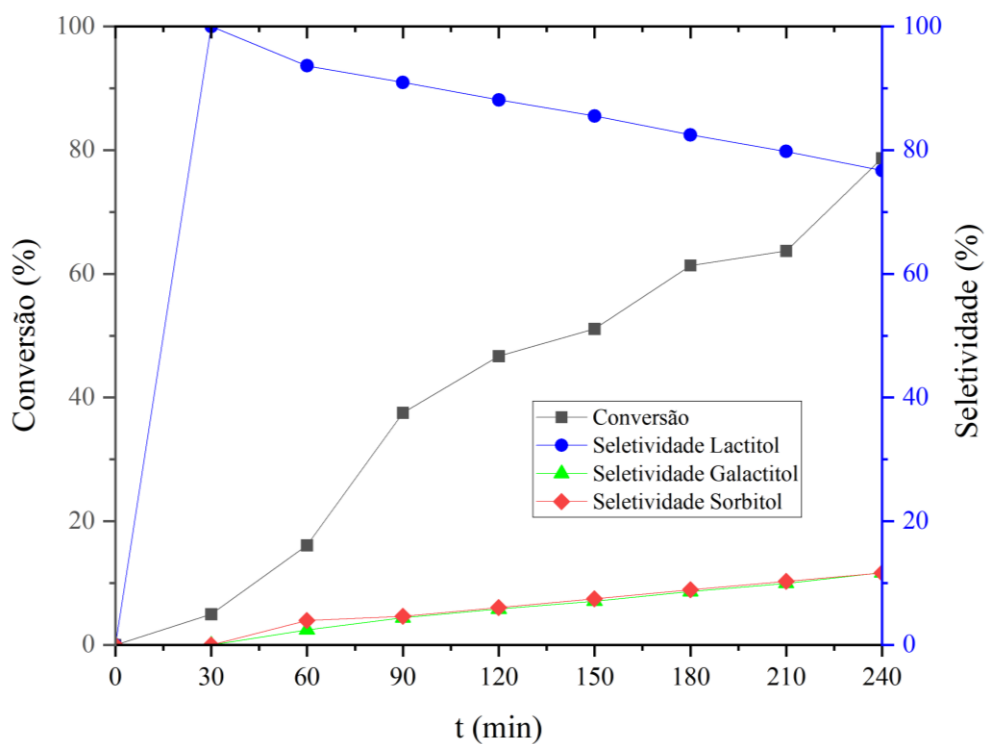


Fonte: Autora.

4.2.2 Seletividades e Conversão

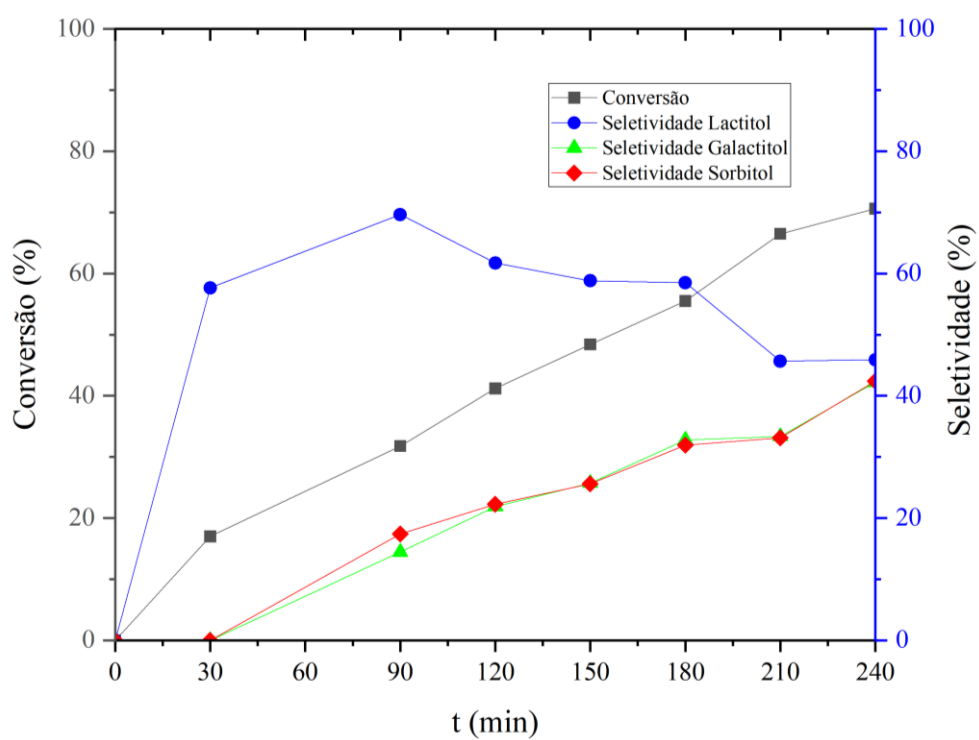
Nas Figuras 19, 20 e 21, são observadas as evoluções das seletividades calculada para o lactitol, galactitol e sorbitol ao longo das reações.

Figura 19 – Conversão e Seletividades na reação de 140 °C.



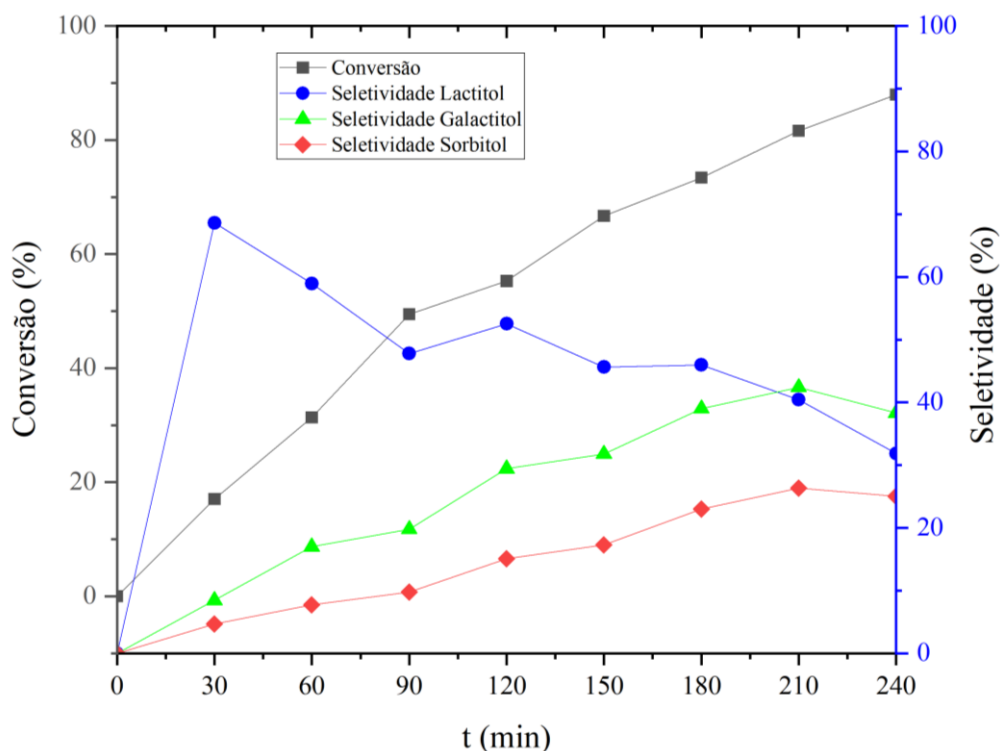
Fonte: Autora.

Figura 20 – Conversão e Seletividades na reação de 150 °C.



Fonte: Autora.

Figura 21 – Conversão e Seletividades na reação de 160 °C.



Fonte: Autora.

Na reação de 140 °C foi observada uma conversão final da lactose em cerca de 78%. Já a seletividade do lactitol ao final da reação ficou em cerca de 77%. Os subprodutos galactitol e sorbitol ficaram com seletividades finais em cerca de 11% ambos. Vale lembrar que também houve a formação de outros subprodutos pelo cromatograma, no entanto não foi possível sua identificação e quantificação devido suas naturezas raras.

Já na reação de 150 °C foi obtida uma conversão próxima a reação de 140 °C ficando em torno de 70%. Nestas condições a seletividade do lactitol ao final foi em cerca de 46% e as seletividade para o galactitol e sorbitol em cerca de 42%. Além disso, houve um crescimento da formação dos subprodutos não identificados pelo cromatograma.

Finalmente, para a reação de 160°C foi observada a maior conversão entre os ensaios realizados, sendo ao final do processo igual a aproximadamente 86%. Apesar da alta conversão, o ensaio de 160 °C apresentou as menores seletividades para o produto lactitol, sendo ao final da reação igual a cerca de 32% ficando até mais baixa que a seletividade do subproduto galactitol que foi cerca de 38%. Já o sorbitol apresentou a menor seletividade dos produtos analisados ficando em torno de 25%.

Assim, pode-se ver que o aumento da temperatura de reação não só não teve expressivos efeitos na conversão da lactose, mas também favoreceu a degradação do lactitol para a formação de outros subprodutos. Os subprodutos não identificados também apresentaram um crescimento em relação a temperatura mais baixa, como é possível observar pelos cromatogramas indicados nas Figuras 28, 29 e 30 do APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS.

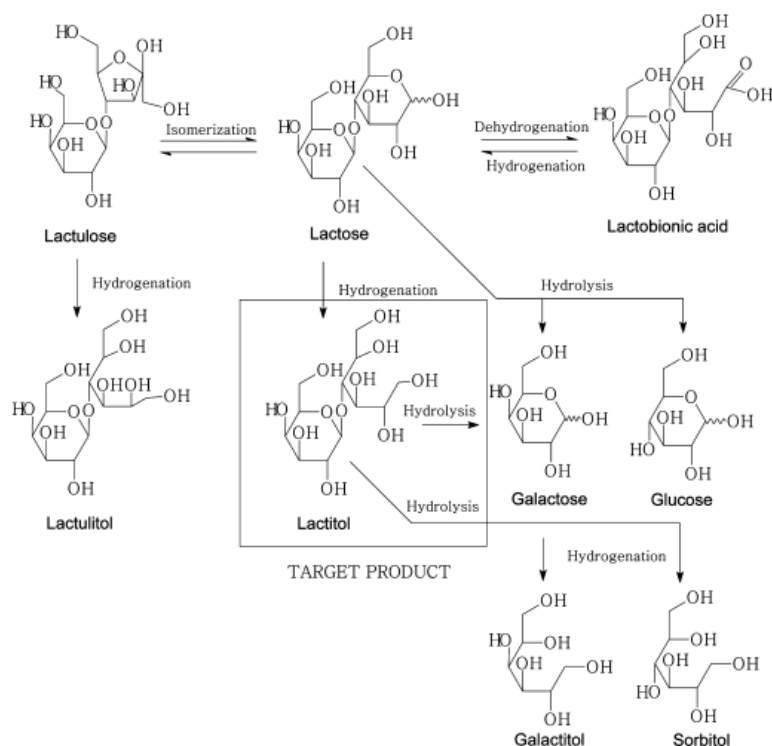
Pode-se dizer que a temperatura ideal entre as testadas para a realização foi de 140 °C, havendo a melhor relação entre a conversão da lactose e seletividade do produto. Ao final da reação realizada na temperatura de 160 °C foi observado um resultado indesejado, visto que a concentração molar e seletividade do subproduto galactitol chegou a ser maior que a do lactitol.

Além disso, vale mencionar que estudos futuros testando variações de pHs das reações podem contribuir para encontrar a temperatura e pH ideais para uma conversão total do reagente mantendo uma boa seletividade para o produto principal.

4.2.3 Mecanismo da reação

Por meio das análises cromatográficas da reação é possível deduzir que o mecanismo da reação realizada se utilizando um catalisador bimetálico Níquel-Rutênio suportado em CCA se assemelha com os estudos conduzidos por DOLUDA et al. (2013), demonstrado na Figura 22. Ou seja, a formação dos subprodutos galactitol e sorbitol ocorre devido a hidrólise do produto principal lactitol.

Figura 22 – Mecanismo da reação.



Fonte: DOLUDA et al. (2013).

Isto é observado pelo fato destes produtos aparecerem na reação com o aumento da produção de lactitol seguida de um decaimento de sua concentração e aumento da formação destes subprodutos. Além disso, os picos não identificados observados podem representar a formação de outros subprodutos desta reação como: a isomerização da lactose formando lactulose seguida por sua hidrogenação formando lactitol; ácido lactobiônico; e até a hidrólise da lactose formando galactose e glicose.

5 CONCLUSÃO

O trabalho realizado no estudo da síntese de um catalisador bimetálico Ni (10%) – Ru (1%) / CCA para reação de hidrogenação da lactose em lactitol mostrou-se bem-sucedido. Através de metodologias de caracterização, foi possível constatar que o suporte adsorveu uma massa equivalente para a fabricação de um catalisador com teores de níquel em 0,29% (m/m). Além disso, o método BET mostrou um aumento da área superficial do catalisador em 26,78% e aumento do volume dos poros em 23,25%, indicando que não houve preenchimento dos poros com as fases ativas dos metais, ficando concentrados na superfície do suporte e promovendo um aumento na área superficial. Foi constatado a presença de meso-poros tanto na CCA quanto no catalisador. Já a análise DRX indicou presença de cristobalita (amorfo de sílica) no suporte além da presença dos metais utilizados na fabricação do catalisador. Em questão ao ponto de carga zero, foi constatado que ocorre em pH 4,5.

Em relação a reação catalítica de hidrogenação, foi observado melhor relação entre conversão do reagente lactose e seletividade para o lactitol na temperatura de 140 °C, havendo uma conversão de 78% e seletividade de 77%. O aumento de temperatura nas reações feitas a 150 e 160 °C mostrou um leve aumento na conversão do reagente, no entanto a seletividade do produto principal apresentou grande diminuição. Pode-se confirmar que o aumento de temperatura favorece a formação dos subprodutos dentre eles identificados: galactitol e sorbitol. Além disso, pode-se dizer que o mecanismo da reação segue o modelo de outros estudos realizados onde a formação simultânea de galactitol e sorbitol advém da hidrólise do lactitol.

A partir dos resultados observados, pode-se concluir que a CCA pode ser um suporte promissor para estes tipos de reação, sendo de interesse estudos de métodos de otimização da impregnação dos metais pelo suporte por meio de variações de temperatura e pH do meio. Ainda, foi visto que apesar do baixo teor de níquel presente no catalisador foram obtidos resultados satisfatórios para as reações, ocorrendo nas melhores condições de temperatura a 140 °C. Por fim, é de interesse o estudo exploratório de melhoria desta reação em diferentes meios de pH, podendo ser realizados estudos em meios básicos a fim de aumentar a conversão e até a seletividade do produto principal.

REFERÊNCIAS

ADAM, F.; BALAKRISHNAN, S.; WONG, P. Rice husk ash silica as a support material for ruthenium based heterogenous catalyst. **Journal of Physical Science**, v. 17, n. 2, p. 1-13. 2006.

AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 24, p. 13589-13613, 2011.

ARAMOUNI, N. et al. Trimetallic Ni-Co-Ru catalyst for the dry reforming of methane: Effect of the Ni/Co ratio and the calcination temperature. **Fuel**, v. 300, p. 1-12. 2021.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7ª edição. Porto Alegre: Editora Bookman, 2018. 1094 p.

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781-2791. 2019.

BRUICE, P. **Organic Chemistry**. 8ª Edição. Londres: Pearson Education, 2017. 1344 p.

CARDOSO, T. et al. Lactobionic acid as a potential food ingredient: recent studies and applications. **Journal of food science**, v. 84, n. 7, p. 1672-1681. 2019.

CHANG, F. et al. Nickel supported on rice husk ash—activity and selectivity in CO₂ methanation. **Applied Catalysis A: General**, v. 164, n. 1-2, p. 225-236. 1997.

CHEN, K. et al. Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 4, p. 622-629. 2013.

CHENG, S.; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, S. I. Hydrogenation of lactose for the production of lactitol. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 75-93. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB; **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, v. 9 – safra 2021/2022 – Nono levantamento, Brasília, p. 1-99, junho 2022, Disponível em: <https://www.conab.gov.br/infoagro/safras/graos>. Acesso em: 26 de julho de 2022.

DOLUDA, V. et al. Kinetics of lactose hydrogenation over ruthenium nanoparticles in hypercrosslinked polystyrene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 39, p. 14066-14080. 2013.

FAANU, A.; EPHRAIM, J.; DARKO, E. Assessment of public exposure to naturally occurring radioactive materials from mining and mineral processing activities of Tarkwa Goldmine in Ghana. **Environmental monitoring and assessment**, v. 180, n. 1, p. 15-29. 2011

FERREIRA, M. **Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz (cinza da casca de arroz) para uso como defloculante**. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

FERREIRA, S. et al. Atomic absorption spectrometry—A multi element technique. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 100, p. 1-6. 2018.

FOLETTTO, E. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova** [online]. v. 28, n. 6, p. 1055-1060. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600021>. Acesso em: 29 de junho de 2022.

GARCÍA, R.; BÁEZ, A. P. Atomic absorption spectrometry (AAS). In: FARRUKH, M. et al. **Atomic absorption spectroscopy**. Rijeka: InTech, 2012. 258p, p. 1-13.

GOODMAN, B. Utilization of waste straw and husks from rice production: A review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 3, p. 143-162. 2020.

QUISPE, I.; NAVIA, R.; KAHHAT, R. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: a review. **Waste management**, v. 59, p. 200-210. 2017.

KANEKO, K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. **Journal of membrane science**, v. 96, n. 1-2, p. 59-89. 1994.

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

KUUSISTO, J. et al. Hydrogenation of lactose over sponge nickel catalysts kinetics and modeling. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 17, p. 5900-5910. 2006.

LEE M. **X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications**. Flórida: CRC Press, 2017. 282 p.

LI, X. et al. Beneficial effects of lactitol on the composition of gut microbiota in constipated patients. **Journal of Digestive Diseases**, v. 21, n. 8, p. 445-453. 2020.

MCNAUGHT, A. et al. **Compendium of chemical terminology: The Gold Book**. 2ª Edição. Oxford: Blackwell Science, 1997. Disponível em: <https://publications.iupac.org/compendium/index.html>. Acesso em: 27 ago. 2022.

MICHALSKI, J. et al. Thermal emission spectroscopy of the silica polymorphs and considerations for remote sensing of Mars. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 19, p. 5-8. 2003.

MILLER, L.; TENNILÄ, J.; OUWEHAND, A. Efficacy and tolerance of lactitol supplementation for adult constipation: a systematic review and meta-analysis. **Clinical and experimental gastroenterology**, v. 7, p. 241. 2014.

MIRMOHAMADSADEGHI, S.; KARIMI, K. Recovery of silica from rice straw and husk. In: **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. Elsevier. p. 411-433. 2020.

MISHRA, D.; DABBAWALA, A.; TRUONG, C.; ALHASSAN, S.; JEGAL, J.; HWANG, J. Ru-NiOx Nanohybrids on TiO₂ Support Prepared by Impregnation-Reduction Method for Efficient Hydrogenation of Lactose to Lactitol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.68, p.325-334. 2018.

NASCIMENTO, G. et al. Caracterização físico-química da cinza de casca de arroz oriunda do processo termelétrico do sul de Santa Catarina-Brasil. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 634-640. 2015.

PARK, S.; KIM, M.; SHIN, H. Chemical compositions and thermal characteristics of rice husk and rice husk ash in Korea. **Journal of Biosystems Engineering**, v. 30, n. 4, p. 235-241. 2005.

PAVIOTTI, M.; FAROLDI, B.; CORNAGLIA, L. Ni-based catalyst over rice husk-derived silica for the CO₂ methanation reaction: Effect of Ru addition. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105173. 2021.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485. 2016.

PRIYA, S. et al. Saccharification of biopretreated paddy straw with indigenous holocellulase and fermentation with *Saccharomyces cerevisiae* LN1 under optimized conditions. **Energy, Ecology and Environment**, v. 1, n. 6, p. 419-429. 2016.

RAHNAMA, N. et al. Effect of alkali pretreatment of rice straw on cellulase and xylanase production by local *Trichoderma harzianum* SNRS3 under solid state fermentation. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2881-2896. 2013.

RAMOS-RAMOS, J. et al. Proof-of-concept trial of the combination of lactitol with *Bifidobacterium bifidum* and *Lactobacillus acidophilus* for the eradication of intestinal OXA-48-producing Enterobacteriaceae. **Gut Pathogens**, v. 12, n. 1, p. 1-8. 2020.

RIBEIRO NETO, N. **Processo de hidrogenação da sacarose utilizando cinza da casca de arroz como suporte catalítico**. 2022. 27f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

ROUQUEIROL, J. et al. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2^a Edição. Londres: Academic Press, 2014.

RUKZON, S.; CHINDAPRASIRT, P.; MAHACHAI, R. Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 2, p. 242-247. 2009.

SENDERENS, J. Catalytic hydrogenation of lactose. **Comptes Rendus**, v. 170, p. 47-50. 1920.

SHAMSOLLAHI, Z.; PARTOVINIA, A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of environmental management**, v. 246, p. 314-323. 2019.

SILVA, T. **Hidrólise-hidrogenação do amido com produção direta de sorbitol e derivados**. 2019. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019. CD-ROM.

SING, K. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619. 1985.

SYUHADAH, N. et al. Rice husk as biosorbent: A review. **Health Environ. J**, v. 3, n. 1, p. 89-95, 2012.

SRIVASTAVA, V.; MALL, I.; MISHRA, I. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). **Chemical Engineering Journal**, v. 132, n. 1-3, p. 267-278. 2007.

SRIVASTAVA, V.; MALL, I.; MISHRA, I. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of hazardous materials**, v. 134, n. 1-3, p. 257-267. 2006.

SKOOG, D. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 9ª Edição. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 1088 p.

PÉREZ, D.; CAMPOS, D.; TEIXEIRA, P. Capítulo 9: Ponto de Carga Zero. In: TEXEIRA P. et al. **Manual de métodos de análise de solo**. 3ª Edição. Brasília: Embrapa, 2017. 577p. p. 247 – 254.

TSAY, M.; CHANG, F. Characterization of rice husk ash-supported nickel catalysts prepared by ion exchange. **Applied Catalysis A: General**, v. 203, n. 1, p. 15-22. 2000.

VAYGHAN, A.; KHALOO, A.; RAJABIPOUR, F. The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash. **Cement And Concrete Composites**, v. 39, p.131-140. 2013.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J.; SILVA, P. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**, v. 37, p. 1657-1662. 2014.

ZHANG, W. et al. Sugar alcohols derived from lactose: lactitol, galactitol, and sorbitol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 104, n. 22, p. 9487-9495. 2020.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS

Figura 23 – Curva de Calibração para o Manitol.

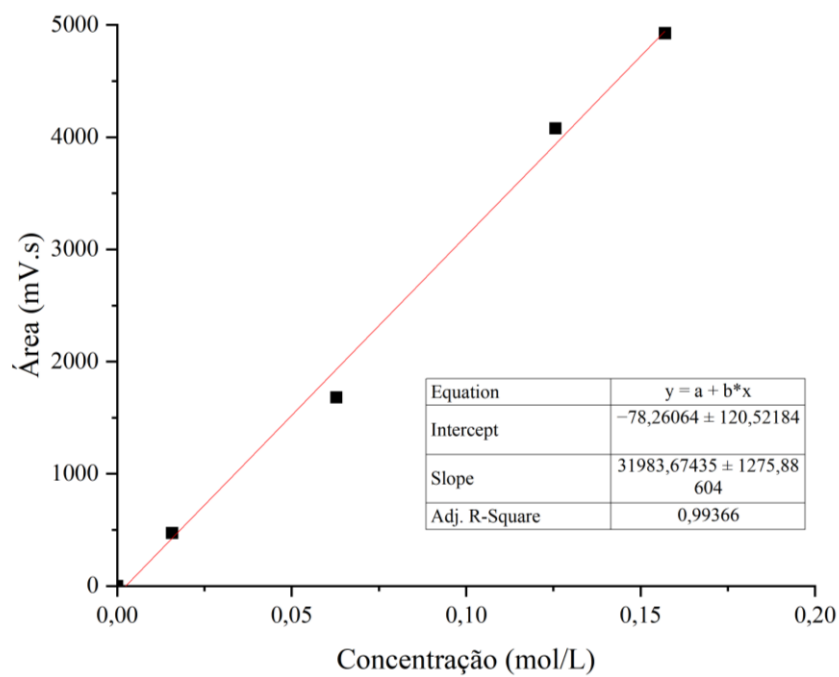


Figura 24 – Curva de Calibração para a Lactose.

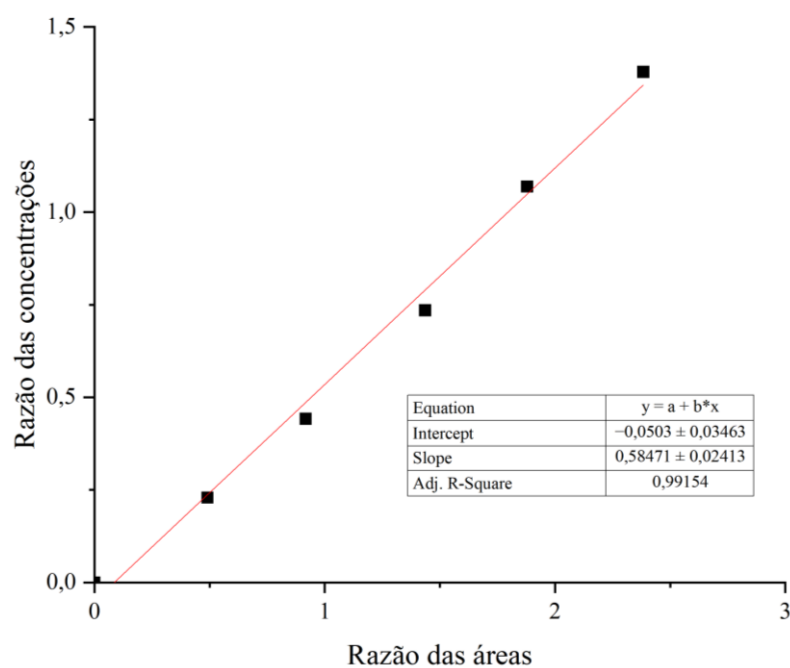


Figura 25 – Curva de Calibração para o Lactitol.

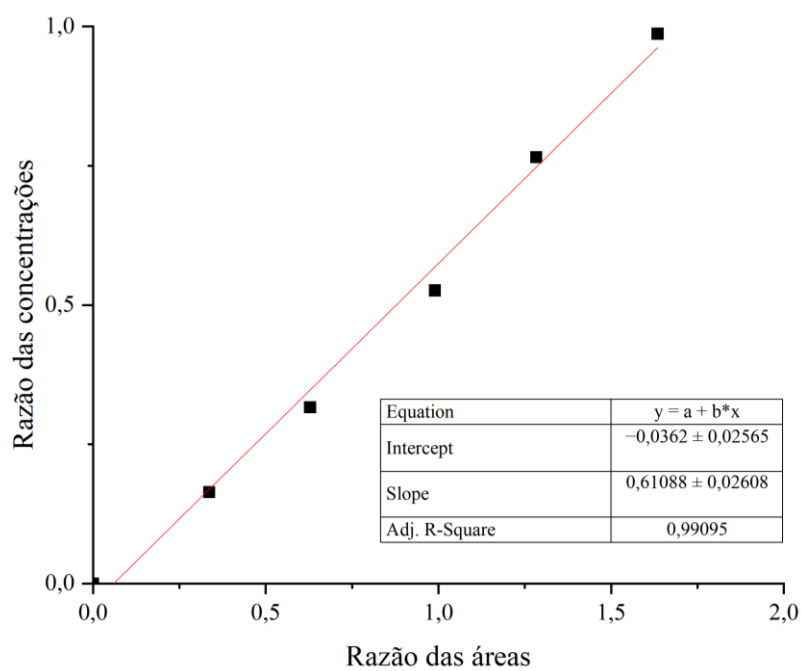


Figura 26 – Curva de Calibração para o Galactitol.

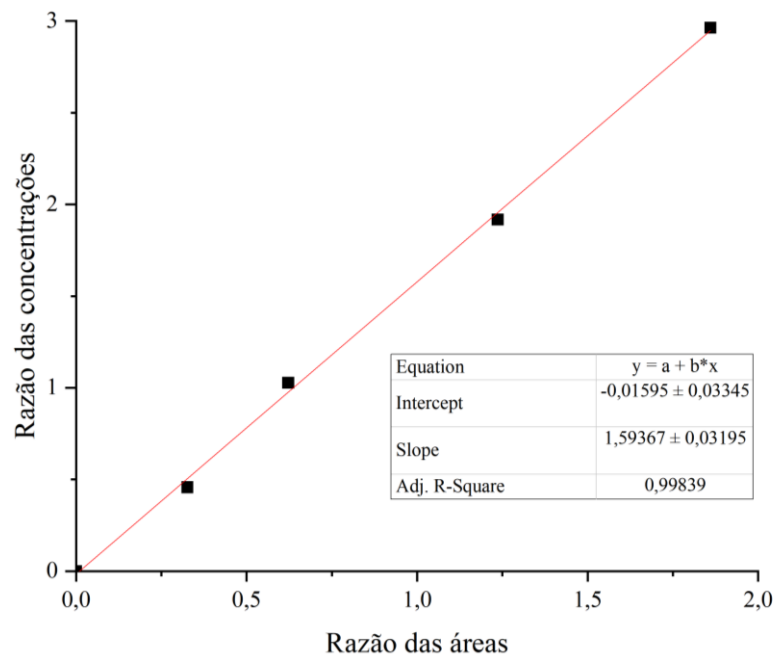


Figura 27 – Curva de Calibração para o Sorbitol.

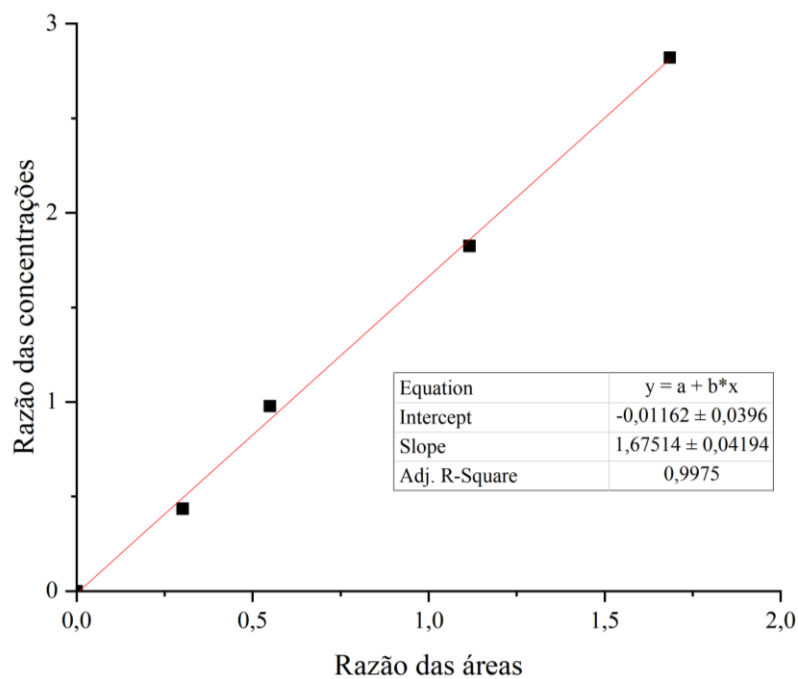
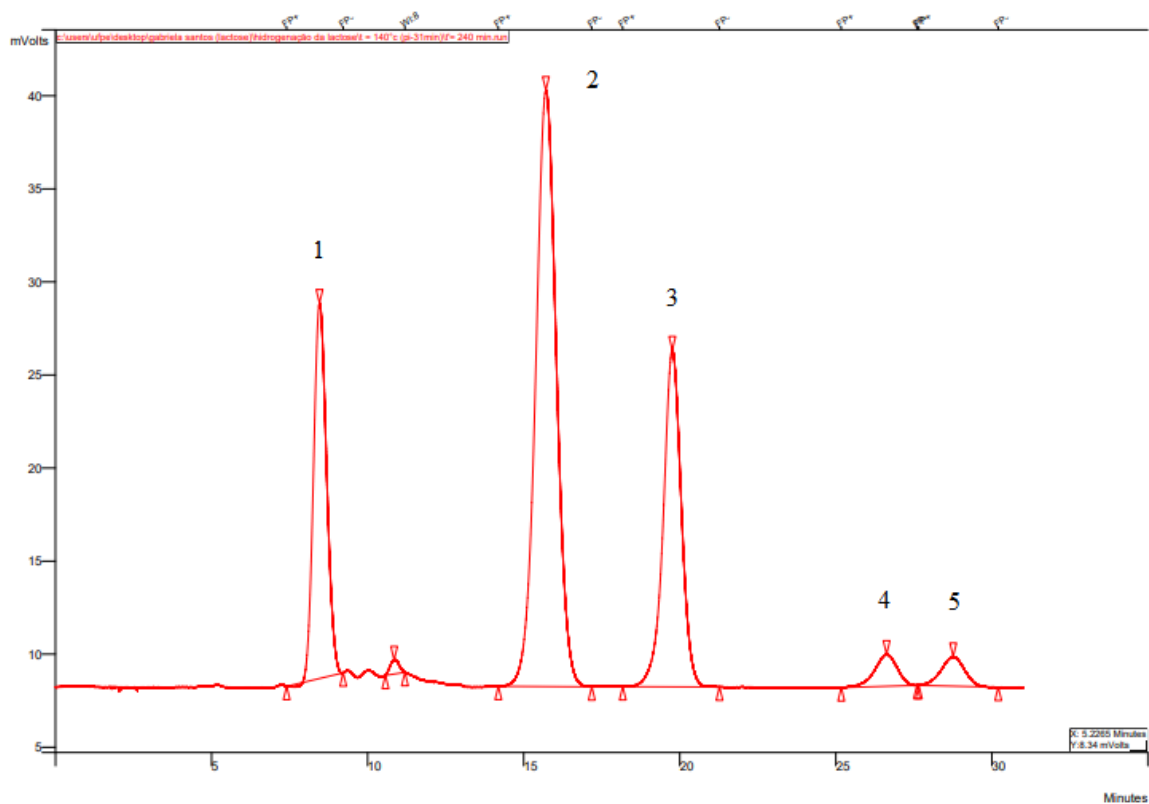
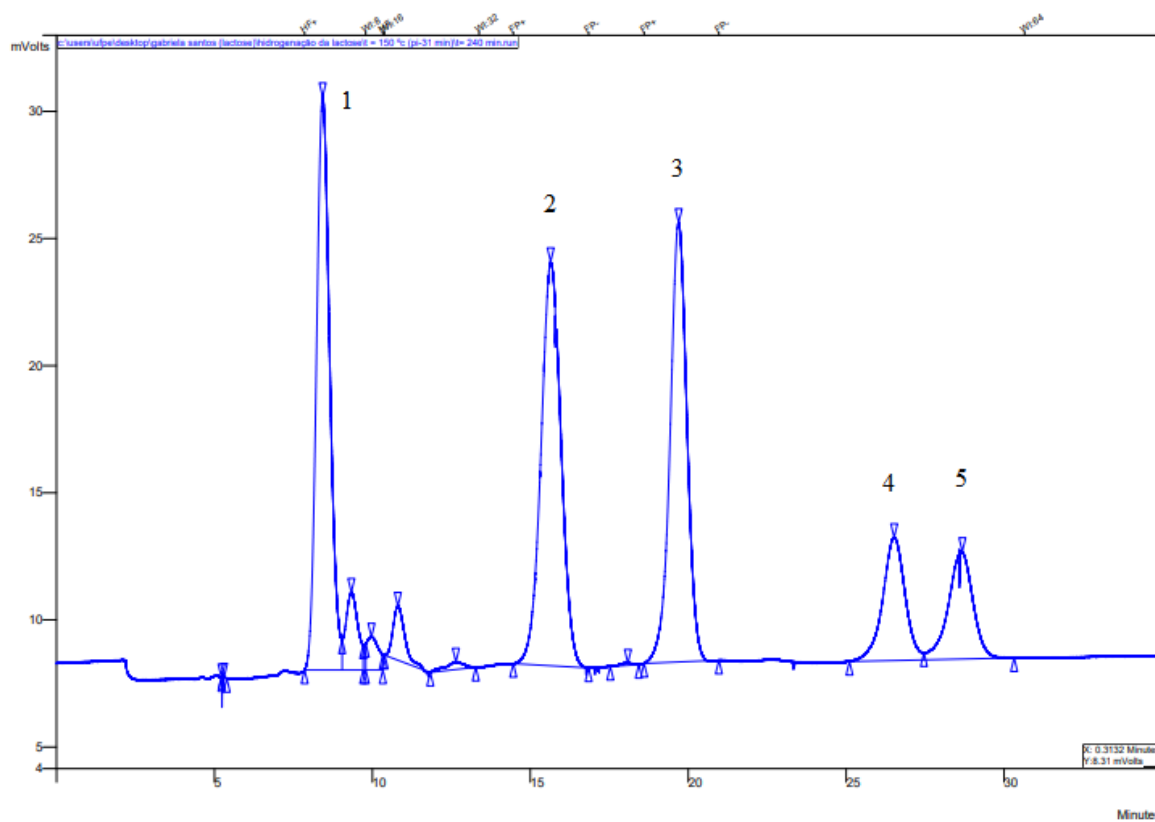


Figura 28 – Cromatograma após 4 horas de reação à 140 °C.



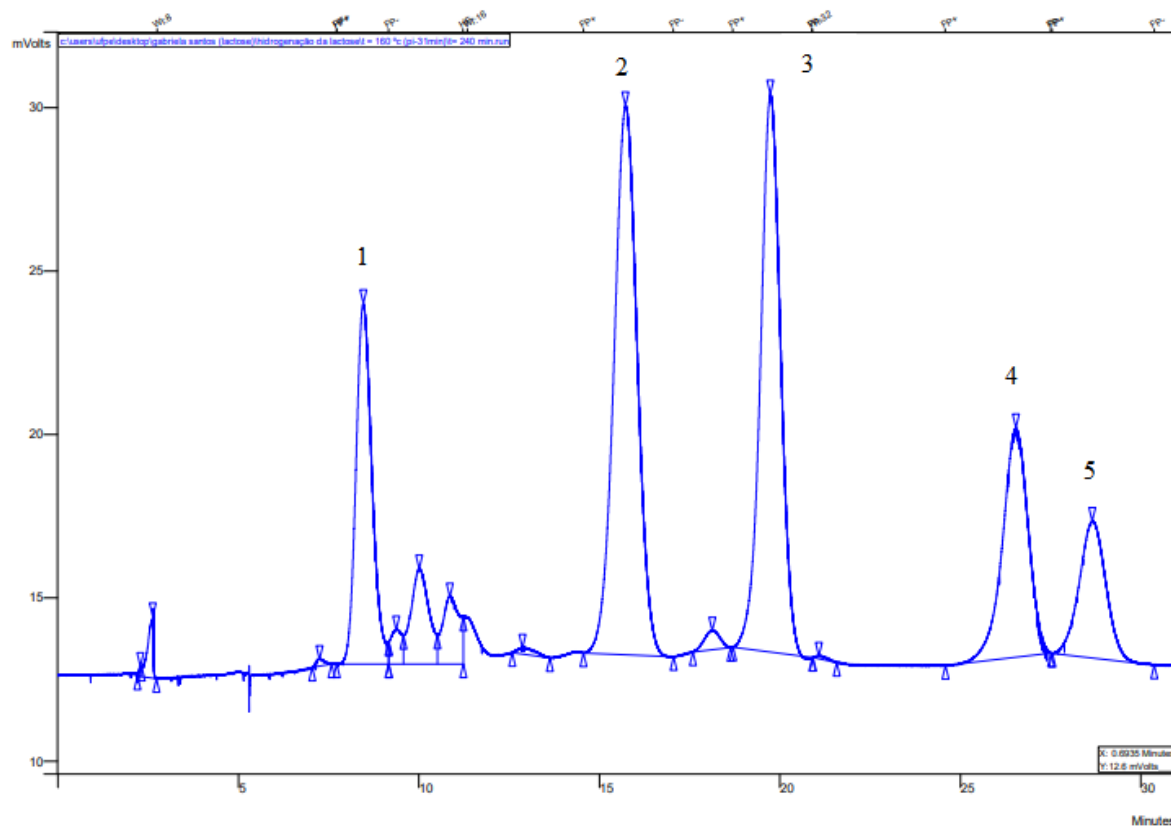
*Picos: 1 – Lactose; 2 – Lactitol; 3 – Manitol (Padrão Interno); 4 – Galactitol; 5 – Sorbitol.

Figura 29 – Cromatograma após 4 horas de reação à 150 °C.



*Picos: 1 – Lactose; 2 – Lactitol; 3 – Manitol (Padrão Interno); 4 – Galactitol; 5 – Sorbitol.

Figura 30 – Cromatograma após 4 horas de reação à 160 °C.



*Picos: 1 – Lactose; 2 – Lactitol; 3 – Manitol (Padrão Interno); 4 – Galactitol; 5 – Sorbitol.

APÊNDICE B – DADOS DE ABSORÇÃO ATÔMICA E DAS REAÇÕES

Tabela 3 – Análise das soluções de níquel durante o processo de impregnação.

| t (h) | C (mg/L) |
|-------|----------|
| 0 | 9520 |
| 3 | 9340 |
| 6 | 9420 |
| 9 | 9485 |
| 12 | 9265 |
| 24 | 9300 |
| 48 | 9330 |
| 74 | 9230 |

Tabela 4 – Concentrações com o tempo para a reação de 140 °C.

| t (min) | Lactose (mol/L) | Lactitol (mol/L) | Galactitol (mol/L) | Sorbitol (mol/L) |
|---------|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| 0 | 0,2775 | 0,0236 | 0,0000 | 0,0000 |
| 30 | 0,2414 | 0,0757 | 0,0000 | 0,0000 |
| 60 | 0,2131 | 0,1116 | 0,0029 | 0,0047 |
| 90 | 0,1587 | 0,1241 | 0,0060 | 0,0063 |
| 120 | 0,1354 | 0,1419 | 0,0093 | 0,0098 |
| 150 | 0,1242 | 0,1728 | 0,0143 | 0,0150 |
| 180 | 0,0982 | 0,1685 | 0,0176 | 0,0182 |
| 210 | 0,0922 | 0,2007 | 0,0250 | 0,0258 |
| 240 | 0,0591 | 0,1560 | 0,0237 | 0,0237 |

Tabela 5 – Concentrações com o tempo para a reação de 150 °C.

| t (min) | Lactose (mol/L) | Lactitol (mol/L) | Galactitol (mol/L) | Sorbitol (mol/L) |
|---------|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| 0 | 0,2836 | 0,0117 | 0,0000 | 0,0000 |
| 30 | 0,2354 | 0,0278 | 0,0000 | 0,0000 |
| 60 | - | - | - | - |
| 90 | 0,1935 | 0,0627 | 0,0130 | 0,0157 |
| 120 | 0,1668 | 0,0721 | 0,0255 | 0,0260 |
| 150 | 0,1464 | 0,0807 | 0,0353 | 0,0351 |
| 180 | 0,1262 | 0,0921 | 0,0516 | 0,0503 |
| 210 | 0,0951 | 0,0861 | 0,0629 | 0,0624 |
| 240 | 0,0834 | 0,0919 | 0,0845 | 0,0848 |

Tabela 6 – Concentrações com o tempo para a reação de 160 °C.

| t (min) | Lactose (mol/L) | Lactitol (mol/L) | Galactitol (mol/L) | Sorbitol (mol/L) |
|---------|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| 0 | 0,2862 | 0,0097 | 0,0000 | 0,0000 |
| 30 | 0,2374 | 0,0335 | 0,0041 | 0,0023 |
| 60 | 0,1964 | 0,0529 | 0,0153 | 0,0070 |
| 90 | 0,1446 | 0,0676 | 0,0280 | 0,0139 |
| 120 | 0,1279 | 0,0831 | 0,0466 | 0,0238 |
| 150 | 0,0953 | 0,0871 | 0,0606 | 0,0330 |
| 180 | 0,0761 | 0,0965 | 0,0820 | 0,0484 |
| 210 | 0,0526 | 0,0944 | 0,0991 | 0,0616 |
| 240 | 0,0345 | 0,0802 | 0,0964 | 0,0630 |

Tabela 7 – Seletividade para o Lactitol para as temperaturas de 140, 150 e 160 °C.

| t (min) | Seletividade (%) | | |
|---------|------------------|----------|---------|
| | 140 °C | 150 °C | 160 °C |
| 0 | 0,00000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 30 | 100,0000 | 57,64929 | 68,6067 |
| 60 | 93,6345 | - | 58,9361 |
| 90 | 90,9624 | 69,63433 | 47,7848 |
| 120 | 88,1330 | 61,71571 | 52,5426 |
| 150 | 85,5168 | 58,81233 | 45,6353 |
| 180 | 82,4743 | 58,50006 | 45,9600 |
| 210 | 79,7960 | 45,65893 | 40,4234 |
| 240 | 76,6983 | 45,88595 | 31,8718 |

Tabela 8 – Seletividade para o Galactitol para as temperaturas de 140, 150 e 160 °C.

| t (min) | Seletividade (%) | | |
|---------|------------------|---------|---------|
| | 140 °C | 150 °C | 160 °C |
| 0 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 30 | 0,0000 | 0,0000 | 8,4488 |
| 60 | 2,4427 | - | 17,0001 |
| 90 | 4,3960 | 14,4607 | 19,7845 |
| 120 | 5,8029 | 21,8706 | 29,4341 |
| 150 | 7,0543 | 25,7367 | 31,7668 |
| 180 | 8,6330 | 32,7892 | 39,0164 |
| 210 | 9,9379 | 33,3697 | 42,4171 |
| 240 | 11,6663 | 42,2177 | 38,3076 |

Tabela 9 – Seletividade para o Sorbitol para as temperaturas de 140, 150 e 160 °C.

| t (min) | Seletividade (%) | | |
|---------|------------------|---------|---------|
| | 140 °C | 150 °C | 160 °C |
| 0 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 30 | 0,0000 | 0,0000 | 4,6741 |
| 60 | 3,9228 | - | 7,7486 |
| 90 | 4,6416 | 17,4166 | 9,7922 |
| 120 | 6,0641 | 22,2549 | 15,0737 |
| 150 | 7,4289 | 25,5957 | 17,2970 |
| 180 | 8,8928 | 31,9391 | 23,0261 |
| 210 | 10,2661 | 33,0931 | 26,3572 |
| 240 | 11,6353 | 42,3719 | 25,0207 |

Tabela 10 – Conversão da Lactose para as temperaturas de 140, 150 e 160 °C.

| t (min) | Conversão (%) | | |
|---------|---------------|---------|---------|
| | 140 °C | 150 °C | 160 °C |
| 0 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 30 | 13,0172 | 17,0036 | 17,0417 |
| 60 | 23,2164 | - | 31,3567 |
| 90 | 42,8179 | 31,7697 | 49,4591 |
| 120 | 51,2160 | 41,1838 | 55,2888 |
| 150 | 55,2517 | 48,3958 | 66,6987 |
| 180 | 64,6322 | 55,5000 | 73,4004 |
| 210 | 66,7853 | 66,4849 | 81,6146 |
| 240 | 78,6958 | 70,5857 | 87,9590 |