

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

N° 06

P

P

E

Q



**TESE DE DOUTORADO**

**VALORIZAÇÃO DE MEIOS DE LACTOSE VIA PROCESSOS  
DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO CATALÍTICOS EM  
REATOR DE LEITO GOTEJANTE**

*Ana Cássia Cabral de Lima*

**Recife/PE**

**Agosto/2011**



**Ana Cássia Cabral de Lima**

**VALORIZAÇÃO DE MEIOS DE LACTOSE VIA  
PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO  
CATALÍTICOS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração:

Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa:

Reatores Químicos e Catálise.

Orientadores:

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laísse C. Albuquerque Maranhão

**Recife/PE**

**Agosto/2011**

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

L732v Lima, Ana Cássia Cabral de.  
Valorização de meios de lactose via processos de hidrogenação e oxidação catalíticos em reator de leito gotejante / Ana Cássia Cabral de Lima. - Recife: O Autor, 2011.  
xxx, 174 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.  
Co-Orientadora: Profª. Drª. Laísse C. Albuquerque Maranhão.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.  
Inclui Referências Bibliográficas e Apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Lactose. 3. Soro de Queijo. 4. Hidrogenação.  
5. Oxidação. 6. Catalisadores. 7. Reator de Leito Gotejante. I. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2011-181

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 16 de agosto de 2011 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

Prof.Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Profa.DraLaisse Carvalho de Albuquerque Maranhão  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Mohand Benachour  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho  
Departamento de Engenharia de Química da UFPE

Prof.Dr. João Fernandes de Sousa  
Departamento de Engenharia Química da UFRN

Prof.Dr. Marcelo Jose Barros de Souza  
Departamento de Engenharia Química da UFS

Dedico este trabalho a meu marido Josenilson e a minha filha Ana Beatriz por toda dedicação, compreensão e companheirismo presentes em todos os momentos.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda força, paciência, coragem e saúde para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais José Moreira e Aparecida pelos esforços empenhados para que eu conseguisse ser quem eu sou.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, pela oportunidade de realizar essa pesquisa com toda a estrutura disponível e a todos os professores do Programa.

Aos Professores e orientadores Cesar Abreu e Laísse Maranhão pela atenção, confiança, dedicação, compreensão, amizade e profissionalismo aplicados neste trabalho.

Ao Professor Nelson Medeiros, pela ajuda e pelos conselhos durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Augusto Knoechelmann pelas sugestões e simpatia.

Aos Professores Mohand Benachour, Luiz Stragevitch e Luciano Almeida (membros da banca de qualificação) pelas observações imprescindíveis e pelas críticas construtivas e positivas.

Aos colegas, alunos de mestrado e de doutorado, que sempre me ajudaram com sugestões, críticas e conselhos durante a realização deste trabalho: Adair, Waldomiro, Solange, Marco, Arnóbio, Cristiane, Raphael, Paula, Isaías, Deivson, Eustáquio.

Aos Srs., Fernando, Manoel, Édson (Bira), Carlos, Marcos, Flávio, Jayme (White), Alexandre, Sidney, Roberto Calife (TAG), e à Dona Dora, que contribuíram de forma valorosa na montagem experimental ou durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório do Grupo de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, representado por Marcelo Gomes pela realização da análise granulométrica e de tensão superficial e à aluna Jacyara pela realização das análises de viscosidade.

Ao Laboratório de Carvão Ativado da UFPB, representado pelo Professor Emerson Jaguaribe e pela pesquisadora Luciana Medeiros pela realização das análises estruturais e de grupos funcionais dos catalisadores.

Ao LAMSA – Laboratório de Análises Minerais de Solos e Água (UFPE) representado pela pesquisadora Lílian Maria de Araújo pela realização das análises de absorção atômica do catalisador.

Ao Setor de raios-X do Departamento de Física da UFPE representado pelos técnicos João Carlos e Tarcyla Andrade pelas análises de raios-X feitas no carvão ativado e no catalisador.

Ao setor de microscopia do Departamento de Física da UFPE representado pelo técnico Sergio Santos pelas análises de MEV-EDS realizadas nos catalisadores.

Ao Laboratório Núcleo de Estudos Geoquímicos (NEG) e Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE) da UFPE representado pela Profª. Valderez Ferreira pelas análises de Fluorescência de raios-X.

À FACEPE pela concessão da bolsa e pelos recursos do programa.

Ao CNPq e a CAPES pelo financiamento de passagens, hospedagens, materiais e equipamentos envolvidos no desenvolvimento do projeto de pesquisa.

---

## RESUMO

Procederam-se aos desenvolvimentos dos processos catalíticos de hidrogenação e oxidação da lactose tendo em vista a valorização do soro de queijo, fonte biomássica desse sacarídeo. Foram consideradas, via os citados processos, as possibilidades de produções contínuas de polióis e ácidos orgânicos. Soluções aquosas de lactose e soro de queijo pré-tratado e caracterizado foram processadas, recorrendo-se às atividades dos catalisadores de níquel (Ni, 14,81% em massa/C) e de paládio (Pd, 0,10%-Bi, 0,68% em massa/C; Pd, 0,16% em massa/SiO<sub>2</sub>), respectivamente, para hidrogenação e oxidação. Avaliações cinético-operacionais operadas em reatores de leito de lama confirmaram a ocorrência da atividade dos catalisadores e permitiram estabelecer condições de operação em termos de temperatura e pressão, 373K - 433K, 24,0 bar na hidrogenação e 323 - 343K, 1,0 bar na oxidação. Proposições de taxas de reação para as representações dos processos conduziram a ajustes do modelo *versus* evoluções experimentais, a partir da otimização dos valores das constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção. Na direção da operacionalização dos processos contínuos, utilizou-se um reator trifásico de leito gotejante. Os gases para hidrogenação e oxidação foram hidrogênio e oxigênio, respectivamente e as fases líquidas, contendo lactose (solução, soro de queijo), em presença dos catalisadores de níquel ou de paládio, dependendo da respectiva reação. As condições para a hidrogenação foram 373 - 433 K, 10,0 bar, 50,0 – 100,0 L.h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 2,0 L.h<sup>-1</sup> de solução e para a oxidação foram 323 - 343 K, 8,0 bar, 25,0 – 50,0 L.h<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, 2,0 L.h<sup>-1</sup> de solução, NaOH 0,5 M, pH 8 - 9. Predições realizadas através de soluções das equações de modelo, aplicadas em regime estacionário, evidenciando regimes fluidodinâmicos com dispersão axial e molhamento parcial do leito catalítico, foram validadas em comparação com os perfis axiais de concentração de reagentes e produtos presentes na fase líquida, medidos em diferentes posições ao longo do reator. Perfis de concentração calculados e observados indicaram que, na saída do reator, as condições mais apropriadas de produção foram 433 K e 10,0 bar na hidrogenação, com conversão da lactose do soro de 29,28% e rendimento em lactitol de 29,76 %; na oxidação a 343 K e 8,0 bar, conversão da lactose do soro de 50,63% e rendimento em ácido lactobiônico de 37,21%.

Palavras-chave: lactose, soro de queijo, hidrogenação, oxidação, catalisadores, reator de leito gotejante.

---

## ABSTRACT

The batch catalytic hydrogenation and oxidation processes of lactose enhanced the research to valorize cheese whey, a biomass of this saccharide in order to produce polyols and organic acids continuously employing these two processes. Pre-treated and characterized lactose aqueous solutions from cheese whey were processed, employing as catalyst nickel (Ni, 14.81% in weight/C) and palladium (Pd, 0.10%-Bi, 0.68% in weight/C, Pd, 0.16% in weight/SiO<sub>2</sub>) for hydrogenation and oxidation respectively. Kinetic-operational analysis in slurry bed reactors indicated the activity of these catalysts and so, reaction conditions were established in terms of temperature range and pressure, 373 to 433 K and 24.0 bar for hydrogenation and 323 to 343 K and 1.0 bar for oxidation. Proposition of the reaction rates of the processes lead to model adjustments *versus* experimental evolutions, producing the order of magnitude of the rate constants and adsorption equilibrium. For continuous reactions experiments a three phase trickle-bed reactor was employed. The gases for hydrogenation and oxidation were hydrogen and oxygen respectively, and the liquid phase lactose solutions from cheese whey in the presence of nickel or palladium depending on the respective reaction. For hydrogenation the conditions were 373 – 433 K, 10.0 bar, 50.0 – 100.0 L h<sup>-1</sup> for H<sub>2</sub>, and 2.0 L h<sup>-1</sup> for the solution and for the oxidation 323 – 343 K, 8.0 bar, 25.0 – 50.0 L h<sup>-1</sup> for O<sub>2</sub>, and 2.0 L h<sup>-1</sup> for the solution, NaOH 0.5 M, pH 8 – 9. Predictions made through solutions of the equations of the model, applied to steady state, showing fluid-dynamic systems with axial dispersion and partial wetting of the catalyst bed, were validated by comparison with the axial concentration profiles of reactants and products present in the liquid phase, measured in different positions along the reactor. The calculated and observed concentration profiles indicated that at the outlet of the reactor the best production conditions for hydrogenation were 433 K and 10.0 bar, with the lactose conversion of whey of 29.28% and a lactitol yield of 29.76%, and for oxidation 343 K and 8.0 bar, with the lactose conversion of whey of 50.63% and lactobionic acid yield of 37.21%.

Key words: lactose, cheese whey, hydrogenation, oxidation, catalysts, trickle-bed reactor.

---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Hidrogenação catalítica da lactose (KUUSISTO <i>et al.</i> , 2007) .....	12
FIGURA 1.2 – Esquema de oxidação da lactose (KUUSISTO <i>et al.</i> , 2007) .....	18
FIGURA 1.3 – Esquema do reator de leito gotejante (MEDEROS <i>et al.</i> , 2009) ....	37
FIGURA 1.4 – Esquema de escoamento de líquido tipo filme sobre o recheio no reator de leito gotejante .....	37
FIGURA 2.1 – Reator descontínuo de leito de lama (PARR 4531) (direita) e controlador de temperatura do tipo PID (PARR 4843) (esquerda) .....	58
FIGURA 2.2 – Reator de Mistura Encamisado (direita) para reações de oxidação e banho ultratermostático (esquerda) .....	60
FIGURA 2.3 – Esquema da unidade de processamentos contínuos dos processos de hidrogenação e oxidação. Reator de leito gotejante e acessórios .....	63
FIGURA 2.4 – Unidade de processamento catalítico contínuo em reator de leito gotejante .....	64
FIGURA 3.1 – Cromatograma do soro de queijo para identificação da lactose. Condições: amostra de soro, em temperatura ambiente (303 K), $C_{LAC,0} \approx 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ , $t_r = 11,42 \text{ min}$ , coluna HPX-87P, 353 K, água milli-Q, $0,036 \text{ L.h}^{-1}$ .....	76
FIGURA 3.2 – Difratograma de raios-X do carvão ativado C <sub>141-S</sub> utilizado como suporte dos catalisadores de Ni/C e Pd-Bi/C. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) na faixa de 10 – 90° .....	78
FIGURA 3.3 – Difratograma de raios-X do catalisador de Ni/C <sub>141-S</sub> reduzido a 673K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) na faixa de 10 – 90° ..	78
FIGURA 3.4 – Difratograma de raios-X do catalisador Ni/C <sub>141-S</sub> usado na reação de hidrogenação da lactose. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) na faixa de 10 – 90° .....	79
FIGURA 3.5 – Difratograma de raios-X do catalisador de Pd-Bi/C, reduzido a 533 K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) na faixa de 10 – 90° .....	80
FIGURA 3.6 – MEV (esquerda) e EDS (direita) do carvão ativado (C <sub>141-S</sub> ) .....	83
FIGURA 3.7 – MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador de Ni/C <sub>141S</sub> reduzido a 673 K .....	83

FIGURA 3.8 - MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador Ni/C <sub>141S</sub> (usado uma vez) .....	84
FIGURA 3.9 - MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador Pd-Bi/C <sub>141S</sub> reduzido a 533 K .....	84
FIGURA 3.10 - MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador Pd/SiO <sub>2</sub> reduzido a 533 K .....	85
FIGURA 4.1 – Conversão da lactose em função do tempo de reação na hidrogenação da lactose em reator de leito de lama. Efeito da temperatura. Condições: $m_{cat} = 5$ g de Ni(14,81% em massa)/C, $V_L = 0,50$ L, $C_{LAC,0} = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550rpm, 24 bar .....	91
FIGURA 4.2 – Rendimento do lactitol em função do tempo de reação na hidrogenação da lactose em reator de leito de lama. Efeito da temperatura. Condições: $m_{cat} = 5$ g de Ni(14,81% em massa)/C, $V_L = 0,50$ L, $C_{LAC,0} = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550rpm, 24 bar .....	91
FIGURA 4.3 – Evolução da lactose por hidrogenação. Condições: $m_{cat} = 5$ g de Ni(14,81% em massa)/C a 403K, $V_L = 0,50$ L, $C_{LAC,0} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550rpm, $P_{H_2} = 24$ bar .....	92
FIGURA 4.4 – Evolução do lactitol por hidrogenação. Condições: $m_{cat} = 5$ g de Ni(14,81% em massa)/C a 403K, $V_L = 0,50$ L, $C_{LAC,0} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550rpm, $P_{H_2} = 24$ bar.....	93
FIGURA 4.5 – Diagrama de SMITH (1981) para o cálculo de $k_{LS}$ . Número de Sherwood em função do número de Reynolds .....	95
FIGURA 4.6 – Esquema do mecanismo proposto para a reação de hidrogenação da lactose .....	96
FIGURA 4.7 – Evolução do consumo da lactose e formação do lactitol, usando Ni(14,8%, em massa)/C. Condições: $m_{cat} = 5$ g, $V_L = 0,50$ L, $P_{H_2} = 24$ bar, $T = 373$ K, $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550 rpm.....	98
FIGURA 4.8 – Evolução do consumo da lactose e formação do lactitol, usando Ni(14,8%, em massa)/C. Condições: $m_{cat} = 5$ g, $V_L = 0,50$ L, $P_{H_2} = 24$ bar, $T = 403$ K, $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550 rpm.....	98
FIGURA 4.9 – Evolução do consumo da lactose e formação do lactitol, usando Ni(14,8%, em massa)/C. Condições: $m_{cat} = 5$ g, $V_L = 0,50$ L, $P_{H_2} = 24$ bar, $T = 423$ K, $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550 rpm.....	99
FIGURA 4.10 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação da lactose em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 423K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ , tempos de retenção de	

11,25 min (lactose) e 22,50 min (lactitol).....	99
FIGURA 4.11 – Energia de ativação da hidrogenação da lactose segundo a Equação de Arrhenius e entalpias de adsorção segundo a Equação de Vant’Hoff. Condições: $m_{cat} = 5$ g de Ni (14,81% em massa)/C, $V_L = 0,50$ L, 550 rpm, $C_{LAC,0} = 0,15$ mol.L <sup>-1</sup> , $P_{H_2} = 24$ bar.....	101
FIGURA 4.12 – Evoluções do consumo da lactose e das produções do lactitol e da lactulose. Hidrogenação do soro de queijo. Condições: $m_{cat} = 4,2$ g de Ni(14,81% em massa)/C, a 403 K, $C_{LAC,0} = 0,04$ mol.L <sup>-1</sup> , $P_{H_2} = 24$ bar, 360 rpm, pH (soro) = 5,20 - 5,56, condutividade elétrica (soro) = 1,94 - 3,45 mS.cm <sup>-1</sup> .....	103
FIGURA 4.13 – Evoluções do consumo da lactose e das produções do lactitol e da lactulose. Hidrogenação do soro de queijo. Condições: $m_{cat}=4,2$ g de Ni(14,81% em massa)/C, a 423 K, $C_{LAC,0} = 0,04$ mol.L <sup>-1</sup> , $P_{H_2} = 24$ bar, 360 rpm, pH (soro) = 5,20 - 5,56, condutividade elétrica (soro) = 1,94 - 3,45 mS.cm <sup>-1</sup> .....	103
FIGURA 4.14 – Evoluções do consumo da lactose e das produções do lactitol e da lactulose. Hidrogenação do soro de queijo. Condições: $m_{cat}=4,2$ g de Ni(14,81% em massa)/C, a 433 K, $C_{LAC,0} = 0,04$ mol.L <sup>-1</sup> , $P_{H_2} = 24$ bar, 360 rpm, pH(soro) = 5,20 - 5,56, condutividade elétrica(soro) = 1,94 - 3,45 mS.cm <sup>-1</sup> .....	104
FIGURA 4.15 - Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação do soro em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 433K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , tempos de retenção de 11,24 min (lactose), 13,65 min (lactulose) e 22,13 min (lactitol).....	104
FIGURA 4.16 – Esquema do mecanismo proposto para a reação de oxidação da lactose e do soro .....	106
FIGURA 4.17 – Evoluções das concentrações dos componentes do processo de oxidação da lactose. Condições: $m_{cat} = 0,5$ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 323K, 700 rpm, $C_{LAC,0} = 0,04$ mol.L <sup>-1</sup> , $P_{O_2} = 1$ bar, $Q_{O_2} = 13,20$ L.h <sup>-1</sup> , pH (meio) = 8 - 9.....	109
FIGURA 4.18 – Evoluções das concentrações dos componentes do processo de oxidação da lactose. Condições: $m_{cat} = 0,5$ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333K, 700 rpm, $C_{LAC,0} = 0,04$ mol.L <sup>-1</sup> , $P_{O_2} = 1$ bar, $Q_{O_2} = 13,20$ L.h <sup>-1</sup> , pH (meio) = 8 - 9.....	109
FIGURA 4.19 – Evoluções das concentrações dos componentes do processo de oxidação da lactose. Condições: $m_{cat} = 0,5$ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 343K, 700 rpm, $C_{LAC,0} = 0,04$ mol.L <sup>-1</sup> , $P_{O_2} = 1$ bar, $Q_{O_2} = 13,20$ L.h <sup>-1</sup> , pH (meio) = 8 - 9.....	110
FIGURA 4.20 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , 220 nm, tempos de retenção de 6,87 min e 7,92 min .....	110

FIGURA 4.21 – Evolução da produção de ácido lactobiônico. Efeito da temperatura e da concentração inicial da lactose. Condições: $C_{LAC,0} = 0,04$ e $0,14 \text{ mol/L}$ a $343 \text{ K}$ e $323 \text{ K}$ , $m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}$ de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ , $700 \text{ rpm}$ , $Q_{O_2} = 13,20 \text{ L.h}^{-1}$ , pH (meio) = 8 - 9.....	112
FIGURA 4.22 – Evolução da produção de lactulose. Efeito da temperatura e da concentração inicial da lactose. Condições: $C_{LAC,0} = 0,04$ e $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ a $343 \text{ K}$ e $323 \text{ K}$ , $m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}$ de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ , $700 \text{ rpm}$ , $Q_{O_2} = 13,20 \text{ L.h}^{-1}$ , pH (meio) = 8 – 9 .....	112
FIGURA 4.23 – Evoluções do consumo de lactose e da produção de ácido lactobiônico, lactulose e outros ácidos. Condições: $m_{\text{cat}} = 1,5 \text{ g}$ de Pd (0,16% em massa)/ $\text{SiO}_2$ , $323 \text{ K}$ , $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ , $C_{LAC,0} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ , $700 \text{ rpm}$ , $Q_{O_2} = 13,20 \text{ L.h}^{-1}$ , pH (meio) = 8 – 9 .....	113
FIGURA 4.24 – Evoluções do consumo de lactose e produção de ácido lactobiônico, lactulose e outros ácidos. Condições: $m_{\text{cat}} = 1,5 \text{ g}$ de Pd (0,16% em massa)/ $\text{SiO}_2$ , $333 \text{ K}$ , $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ , $C_{LAC,0} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ , $700 \text{ rpm}$ , $Q_{O_2} = 13,20 \text{ L.h}^{-1}$ , pH (meio) = 8 – 9 .....	114
FIGURA 4.25 – Evoluções do consumo de lactose e produção de ácido lactobiônico, lactulose e outros ácidos. Condições: $m_{\text{cat}} = 1,5 \text{ g}$ de Pd (0,16% em massa)/ $\text{SiO}_2$ , $343 \text{ K}$ , $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ , $C_{LAC,0} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ , $700 \text{ rpm}$ , $Q_{O_2} = 13,20 \text{ L.h}^{-1}$ , pH (meio) = 8 – 9 .....	114
FIGURA 5.1 – Consumo da lactose (a) e produção do lactitol (b) em função da temperatura e da vazão do gás em relação ao tempo (demonstrando o regime estacionário) durante a hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante.....	118
FIGURA 5.2 – Consumo da lactose (a) e produção do ácido lactobiônico (b) em função da temperatura e da vazão do gás em relação ao tempo (demonstrando o regime estacionário) durante a oxidação da lactose em reator de leito gotejante ...	119
FIGURA 5.3 – Regiões limite entre regimes de fluxos gotejante e pulsante no reator de leito fixo a partir das velocidades de líquido e gás nas reações de hidrogenação e oxidação (DANKWORTH e SUNDARESAN, 1990).....	120
FIGURA 5.4 – Localização dos tipos de escoamento com interação das operações dos processos de hidrogenação e oxidação. Diagrama de escoamentos com interação (TOSUN,1984) .....	121
FIGURA 5.5 – Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. Efeito da vazão do gás. Condições: $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$ de Ni(14,81% em massa)/C, $P_{H_2} = 10 \text{ bar}$ , $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_G = 50 \text{ L.h}^{-1}$ (Q1) e $100 \text{ L.h}^{-1}$ (Q2), $T_1 = 373K$ (a) e $T_2 = 403K$ (b) .....	125
FIGURA 5.6 - Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T = 373K$ , $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$ de Ni(14,81% em massa)/C, $P_{H_2} = 10 \text{ bar}$ , $Q_G = 50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	126

FIGURA 5.7 - Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T = 403\text{K}$ , $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ , $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	126
FIGURA 5.8 - Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T = 423\text{K}$ , $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ , $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	127
FIGURA 5.9 - Hidrogenação da lactose do soro de queijo em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0} = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T = 403\text{K}$ , $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ , $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	129
FIGURA 5.10 - Hidrogenação da lactose do soro de queijo em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0} = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T = 423\text{K}$ , $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa em massa)/C}$ , $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ , $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	129
FIGURA 5.11 - Hidrogenação da lactose do soro de queijo em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0} = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T = 433\text{K}$ , $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ , $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	130
FIGURA 5.12- Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do lactitol (b). Condições: $C_{LAC,0}= 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T1 = 373 \text{ K}$ , $T2=403 \text{ K}$ , $T3 = 423 \text{ K}$ , $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , $10 \text{ bar}$ , $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	131
FIGURA 5.13- Hidrogenação do soro em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do lactitol (b). Condições: $C_{L,0}= 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T1=403 \text{ K}$ , $T2=423 \text{ K}$ , $T3 = 433 \text{ K}$ , $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , $10 \text{ bar}$ , $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	131
FIGURA 5.14 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T=323 \text{ K}$ , $m_{cat} =750 \text{ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C}$ , $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ , $Q_G=25\text{L.h}^{-1}$ , $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	134
FIGURA 5.15 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T=333 \text{ K}$ , $m_{cat} =750 \text{ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C}$ , $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ , $Q_G=25\text{L.h}^{-1}$ , $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	134
FIGURA 5.16 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T=343 \text{ K}$ , $m_{cat} =750 \text{ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C}$ , $P_{H_2}=8 \text{ bar}$ , $Q_G=25\text{L.h}^{-1}$ , $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	135
FIGURA 5.17 – Oxidação da lactose do soro de queijo em leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T=323 \text{ K}$ , $m_{cat}=750 \text{ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C}$ , $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ , $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	136
FIGURA 5.18 – Oxidação da lactose do soro de queijo em leito gotejante. Condições: $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , $T=333 \text{ K}$ , $m_{cat}=750 \text{ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C}$ , $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ , $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ , $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .....	

Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 136

FIGURA 5.19 – Oxidação da lactose do soro de queijo em leito gotejante. Condições:  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=343\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 137

FIGURA 5.20 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do ácido lactobiônico (b). Condições:  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T_1=323\text{ K}$ ,  $T_2=333\text{ K}$ ,  $T_3=343\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 138

FIGURA 5.21 – Oxidação do soro em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do ácido lactobiônico (b). Condições:  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T_1=323\text{ K}$ ,  $T_2=333\text{ K}$ ,  $T_3=343\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 138

FIGURA 5.22 – Comparativo entre as conversões de lactose nos processos contínuos de hidrogenação (■) e oxidação (●). Condições: (■)  $C_{LAC,0}=0,15\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=423\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2}=10$  bar,  $Q_G=50\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=343\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 139

FIGURA 5.23 – Comparativo entre os rendimentos de lactitol e ácido lactobiônico provenientes da hidrogenação (■) e da oxidação (●) da lactose. Condições: (■)  $C_{LAC,0}=0,15\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=423\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2}=10$  bar,  $Q_G=50\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=343\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 140

FIGURA 5.24 – Comparativo entre as conversões de lactose nos processos contínuos de hidrogenação (■) e oxidação (●) do soro. Condições: (■)  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=433\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2}=10$  bar,  $Q_G=50\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=343\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 141

FIGURA 5.25 – Comparativo entre os rendimentos do lactitol e do ácido lactobiônico nos processos contínuos de hidrogenação (■) e oxidação (●) do soro. Condições: (■)  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=433\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2}=10$  bar,  $Q_G=50\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0}=0,04\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=343\text{ K}$ ,  $m_{cat}=750\text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8$  bar,  $Q_G=25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2\text{ L.h}^{-1}$  ..... 142

FIGURA A1 – Curva de calibração da lactose desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições: concentrações de lactose de 1, 5, 10, 15 e 20 g.L <sup>-1</sup> , coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,6 mL.min <sup>-1</sup> .....	163
FIGURA A2 – Curva de calibração da lactulose desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições: concentrações de lactose de 1, 5, 10, 15 e 20 g.L <sup>-1</sup> , coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> .....	164
FIGURA A3 – Curva de calibração do lactitol desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE com detector de índice de refração. Condições: concentrações de lactose de 1, 5, 10, 15 e 20 g.L <sup>-1</sup> , coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> .....	164
FIGURA A4 – Curva de calibração do ácido lactobiônico desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE com detector de UV/VIS. Condições: concentrações de lactose de 1, 5, 10, 15 e 20 g.L <sup>-1</sup> , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 303K, fase móvel 5 mM de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,60 mL.min <sup>-1</sup> e 220 nm .....	165
FIGURA A5 – Curva de calibração do ácido lático desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE com detector de UV/VIS. Condições: C <sub>ALT</sub> = 1, 5, 10, 15 e 20 g.L <sup>-1</sup> , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 303K, fase móvel 5 mM de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,60 mL.min <sup>-1</sup> e 220 nm .....	165
FIGURA B1 – Cromatograma do padrão da lactose com concentração de 10 g.L <sup>-1</sup> . Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> e tempo de retenção de 11,25 min.....	166
FIGURA B2 – Cromatograma do soro de queijo com concentração de 4 g.L <sup>-1</sup> (diluída de 1:5). Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> e tempo de retenção de 11,32 min.....	167
FIGURA B3 – Cromatograma do padrão de lactulose com 15 g.L <sup>-1</sup> . Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> e tempo de retenção de 13,75 min.....	167
FIGURA B4 – Cromatograma do padrão de galactose com 15 g.L <sup>-1</sup> . Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> e tempo de retenção de 14,52 min.....	168
FIGURA B5 – Cromatograma do padrão de ácido lactobiônico com 10 g.L <sup>-1</sup> . Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a	

303K, fase móvel 5 mM de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , 220 nm e tempo de retenção de 6,90 min e 8,16 min.....	168
FIGURA B6 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação da lactose em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , tempos de retenção de 11,25 min (lactose) e 22,50 min (lactitol).....	169
FIGURA B7 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação da lactose em leito de gotejante, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 10 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , tempos de retenção de 11,18 min (lactose) e 22,24 min (lactitol).....	169
FIGURA B8 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação do soro em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , tempos de retenção de 11,24 min (lactose), 13,65 min (lactulose) e 22,13 min.....	170
FIGURA B9 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação do soro em leito gotejante, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 10 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , tempos de retenção de 11,35 min (lactose), 13,62 min (lactulose) e 21,85 min (lactitol).....	170
FIGURA B10 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , tempos de retenção de 11,42 min (lactose) e 13,65 min (lactulose).....	171
FIGURA B11 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , 220 nm, tempos de retenção de 6,87 min e 7,92 min.....	171
FIGURA B12 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min <sup>-1</sup> , tempos de retenção de 11,35 min (lactose) e 13,61 min (lactulose).....	172
FIGURA B13 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,60 mL.min <sup>-1</sup> ,	

220 nm, tempos de retenção de 6,86 min e 8,13 min..... 172

FIGURA B14 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,28 min (lactose) e 13,55 min (lactulose)..... 173

FIGURA B15 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, 220nm, tempos de retenção de 6,95 e 8,13 min..... 173

FIGURA B16 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,32 min (lactose) e 13,61 min (lactulose)..... 174

FIGURA B17 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, 220nm, tempos de retenção de 6,91 min e 8,14 min..... 174

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Composição básica do leite de vaca .....	7
TABELA 1.2 - Composição nutricional do soro doce .....	9
TABELA 1.3 – Quantidade de vitaminas presente no extrato seco do soro.....	9
TABELA 1.4 – Quantidade de aminoácidos nas proteínas do soro .....	10
TABELA 1.5 – Propriedades texturais do catalisador de Ni/SiO <sub>2</sub> (POMPEO <i>et al.</i> , 2005) .....	27
TABELA 1.6 – Vantagens e desvantagens do reator de leito gotejante .....	36
TABELA 2.1 - Equipamentos utilizados no pré-tratamento do soro .....	52
TABELA 2.2 – Equipamentos utilizados na preparação dos catalisadores de níquel e de paládio e bismuto.....	56
TABELA 2.3 – Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores de níquel e de paládio e bismuto.....	56
TABELA 2.4 - Equipamentos utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em batelada .....	60
TABELA 2.5 - Reagentes utilizados nas reações de hidrogenação e oxidação em batelada .....	61
TABELA 2.6 - Equipamentos utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em regime contínuo .....	65
TABELA 2.7 - Reagentes utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em leito gotejante .....	65
TABELA 2.8 – Propriedades dos fluidos utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em leito gotejante .....	66
TABELA 2.9 – Características do reator de leito gotejante e estimativas do leito.....	67
TABELA 2.10 – Condições operacionais de escoamento dos fluidos nas operações de hidrogenação e oxidação em reator de leito gotejante .....	67
TABELA 2.11 - Reagentes utilizados nas análises de CLAE .....	69
TABELA 3.1 – Análise físico-química do soro de ricota e do queijo de coalho....	74
TABELA 3.2 – Soro de queijo submetido ao tratamento 3 (soro de ricota).....	74

TABELA 3.3 – Soro de queijo coalho submetido aos tratamentos 1 e 3.....	75
TABELA 3.4 – Teores calculados a partir dos resultados da fluorescência de raios-X dos catalisadores .....	81
TABELA 3.5 – Identificação do teor de metais nos catalisadores por EDS .....	85
TABELA 3.6 – Área superficial de BET e volume de poros dos suportes e catalisadores .....	86
TABELA 3.7 – Grupos funcionais de carvões e do catalisador de Ni/C .....	88
TABELA 4.1 – Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa referenciados ao reagente lactose .....	95
TABELA 4.2 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção para a hidrogenação da lactose. Efeito da temperatura. Condições: $m_{cat} = 5\text{ g}$ de Ni(14,81% em massa)/C, $V_L=0,50\text{ L}$ , 550 rpm, $P_{H_2}= 24\text{ bar}$ , $C_{LAC,0}= 0,15\text{ mol.L}^{-1}$	100
TABELA 4.3 – Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa com relação ao soro de queijo.....	102
TABELA 4.4 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção para a hidrogenação do soro. Efeito da temperatura. Condições: $m_{cat} = 4,2\text{ g}$ de Ni(14,81% em massa)/C, $V_L= 0,50\text{ L}$ , 360 rpm, $P_{H_2} = 24\text{ bar}$ , $C_{LAC,0}= 0,04\text{ mol.L}^{-1}$ .....	105
TABELA 4.5 – Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa com relação à oxidação da lactose.....	108
TABELA 4.6 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção do processo de oxidação da lactose. Condições: $m_{cat} = 0,50\text{ g}$ de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, $V_L= 0,50\text{ L}$ , 700 rpm, $P_{O_2} = 1\text{bar}$ , $C_{LAC,0}= 0,04\text{ mol.L}^{-1}$ .....	111
TABELA 4.7 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção do processo de oxidação do soro. Condições: $m_{cat} = 0,50\text{ g}$ de Pd(0,16% em massa)/SiO <sub>2</sub> , $V_L= 0,50\text{ L}$ , 700 rpm, $P_{O_2} = 1\text{bar}$ , $C_{LAC,0}= 0,11\text{ mol.L}^{-1}$ .....	115
TABELA 5.1 – Valores dos parâmetros hidrodinâmicos dos processos de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. ( $L = 0,64\text{ kg.s}^{-1}.m^2$ e $G = 0,002\text{ kg.s}^{-1}.m^2$ ).....	123
TABELA 5.2 – Parâmetros obtidos por otimização das curvas de distribuição de tempos de residência para $u_G = 2,13 \times 10^{-2}\text{ m.s}^{-1}$ . Traçador: gluconato de sódio.....	124
TABELA 5.3 – Módulos de Thiele e fatores de efetividade na entrada e saída do leito, estimados para os processos contínuos de hidrogenação da lactose. $f_e = 0,43$ .....	124

TABELA 5.4 – Valores dos parâmetros hidrodinâmicos dos processos de hidrogenação do soro em reator de leito gotejante. Condições: ( $L = 0,64 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$ e $G = 0,002 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$ ).....	128
TABELA 5.5 - Módulos de Thiele e fatores de efetividade na entrada e saída do leito, estimados para os processos contínuos de hidrogenação do soro. $f_e = 0,43$ ..	128
TABELA 5.6 – Valores dos parâmetros hidrodinâmicos dos processos de oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: ( $L = 0,64 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$ e $G = 0,03 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$ ).....	133
TABELA 5.7 – Módulos de Thiele e fatores de efetividade na entrada e saída do leito, estimados para os processos contínuos de oxidação da lactose, admitindo $f_e = 0,34$ .....	133

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Siglas</b>	<b>Descrição</b>
AA	Absorção Atômica
ABIQ	Associação Brasileira das Indústrias de Queijo
ACN	Acetonitrila
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMP	Distribuição do Molhamento da Partícula
DRX	Difratograma de Raios-X
DTR	Distribuição de Tempos de Residência
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESD	Extrato Seco Desengordurado
EST	Extrato Seco Total
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FRX	Fluorescência de Raios-X
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
LEAAL	Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
MM	Massa Molar
Ni-Raney	Níquel de Raney
PET	Politereftalato de etileno
PHA	Polihidroxialcanos

PID	Controlador proporcional, integral e derivativo
PVC	Cloreto de polivinila
RLG	Reator de leito gotejante
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SIF	Sistema de Inspeção Federal do Ministério da Agricultura
TG	Termogravimetria
TPD	Temperatura Programada de Dessorção
TPO	Temperatura Programada de Oxidação
TPR	Temperatura Programada de Redução
VCT	Valor Calórico Total
WHSV	Weight Hourly Space Velocity (velocidade mássica espacial horária)

---

## LISTA DE SÍMBOLOS

### SÍMBOLOS LATINOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
C	Concentração	mol.L <sup>-1</sup>
D	Diâmetro da hélice do agitador	cm
D <sub>AB</sub>	Difusão molecular do soluto A em B	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
D <sub>ax</sub>	Dispersão axial	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
D <sub>ef</sub>	Difusividade efetiva	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
d <sub>p</sub>	Diâmetro das partículas de catalisador	m
d <sub>R</sub>	Diâmetro interno do reator	m
E <sub>at</sub>	Energia de ativação	kJ.mol <sup>-1</sup>
f <sub>e</sub>	Fator de molhabilidade	-
f <sub>ext</sub>	Fração de resistência externa	-
F <sub>ob</sub>	Função objetivo	-
G	Velocidade mássica da fase gasosa	kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
g	Aceleração da gravidade	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
H	Constante de Henry	bar
h <sub>L</sub>	Retenção líquida	-
k	Constante de velocidade da reação	mol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ;L. g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>
K	Constante de equilíbrio de adsorção	L.mol <sup>-1</sup>
k <sub>LS</sub>	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido	m.s <sup>-1</sup>
L	Velocidade mássica da fase líquida	kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
L <sub>c</sub>	Dimensão característica do catalisador, d <sub>p</sub> /6	m
M <sub>B</sub>	Massa molar do solvente	g.mol <sup>-1</sup>

$m_{cat}$	Massa de catalisador	g
$m_L$	Massa de líquido	g
n	Número de partículas no leito	-
$N_p$	Número de potência, 10	-
P	Pressão	bar
$Q_G$	Vazão da fase gasosa	$L.h^{-1}$
$Q_L$	Vazão da fase líquida	$L.h^{-1}$
r	Taxa de reação	$mol.L^{-1}.h^{-1}$
R	Rendimento	%
$r_{ap}$	Taxa de reação aparente	$mol.L^{-1}.h^{-1}$
$\Omega$	Rotações por segundo	rps
S	Área transversal do leito	$m^2$
$S_R$	Área transversal do reator	$m^2$
St	Seletividade	%
T	Temperatura	K
$u_G$	Velocidade superficial da fase gasosa	$m.s^{-1}$
$u_L$	Velocidade superficial da fase líquida	$m.s^{-1}$
$V_A$	Volume molecular do soluto A	$m^3.kmol^{-1}$
$V_L$	Volume de líquido	$mL, L$
$V_p$	Volume de poros da partícula de catalisador	$m^3$
WHSV	Velocidade mássica espacial horária	$m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
X	Conversão	%
Z	Comprimento do leito	m

## SÍMBOLOS GREGOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
$2\theta$	Posição angular	-
$\Delta H_{ad}$	Calor de adsorção	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\beta_t$	Saturação total de líquido	-
$\varepsilon$	Porosidade do leito	-
$\phi$	Módulo de Thiele	-
$\phi'$	Módulo de Thiele modificado	-
$\eta$	Fator de efetividade ou de eficiência	-
$\mu_L$	Viscosidade do líquido a T	cP
$\mu_K$	Viscosidade do líquido a $T_K$	cP
$\rho_L$	Densidade de líquido	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\nu$	Viscosidade cinemática do líquido, $\nu = \mu_L \cdot \rho_L^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\theta_B$	Parâmetro de associação do solvente, 2,26 (água)	-
$\sigma$	Taxa de energia dissipada, $\sigma = N_p \rho_L R_o^3 D^5 \cdot m_L^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$
$\rho_{cat}$	Densidade do catalisador	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\varphi$	Tensão superficial	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

**SUBSCRITOS**

A ou B	Componente orgânico
AGL	Ácido glicônico
AL	Ácido lactobiônico
G	gás
Gli, GL	Glicose
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
L	Líquido
LAC	Lactose
LE	lactulose
O <sub>2</sub>	Oxigênio
OL	Lactitol
OUT	Outros ácidos
P	Produto

## GRUPOS ADIMENSIONAIS

$Bi$	Número de Biot	$k_{LS}V_pS^{-1}D_{ef}^{-1}$
$Bo_L$	Número de Bodenstein na fase líquida	$u_LD_pD_{ax}^{-1}$
$f_{ex}$	Fração de resistência externa	$r_{ap}L(k_{LS}C)^{-1}$
$Ga_L$	Número de Galileo na fase líquida	$d_p^3g\rho_L^2\mu_L^{-2}$
$Pe_L$	Número de Peclet na fase líquida	$u_LZD_{ax}^{-1}$
$Re_L$	Número de Reynolds na fase líquida	$u_LD_p\rho_L\mu_L^{-1}$
$Sc_L$	Número de Schmidt na fase líquida	$\mu_L(\rho_L D_{AB})^{-1}$
$Sh_L$	Número de Sherwood na fase líquida	$k_{LS}d_pD_{AB}^{-1}$
$\phi$	Módulo de Thiele	$rL_c^2(CD_{ef})^{-1/2}$
$\lambda$		$(\rho_G \rho_L \rho_{ar}^{-1} \rho_{H_2O}^{-1})^{1/2}$
$\psi$		$\varphi_{H_2O}\varphi_L^{-1}[\mu_L\mu_{H_2O}^{-1}(\rho_{H_2O}\rho_L^{-1})^2]^{1/3}$

---

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	2
<b>1 - REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	5
1.1 - MATÉRIAS-PRIMAS SACARÍDICAS .....	5
1.1.1 - <u>Soro de queijo .....</u>	6
1.1.2 - <u>Produção de soro de queijo em Pernambuco.....</u>	10
1.2 - PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS .....	12
1.3 - PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DE SACARÍDEOS .....	16
1.4 - PRODUTOS DAS REAÇÕES .....	19
1.4.1 - <u>Produtos de hidrogenação da lactose .....</u>	19
1.4.2 - <u>Produtos de oxidação da lactose .....</u>	20
1.5 - SISTEMAS CATALÍTICOS PARA HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS .....	21
1.6 - SISTEMAS CATALÍTICOS PARA OXIDAÇÃO DE SACARÍDEOS .....	24
1.7 - AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DE PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS .....	29
1.8 - AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DE SACARÍDEOS .....	33
1.9 - REATOR DE LEITO GOTEJANTE .....	35
<b>2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS .....</b>	48
2.1 - PRÉ-TRATAMENTO DO SORO DE QUEIJO .....	48
2.1.1 - <u>Testes de eficiência dos tratamentos do soro .....</u>	49
2.1.2 - <u>Metodologia para dessalinização e regeneração das colunas de troca iônica .....</u>	51
2.2 - METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES.....	53

2.2.1 - <u>Catalisador de níquel para as reações de hidrogenação da lactose</u> .....	53
2.2.2- <u>Catalisadores de paládio para as reações de oxidação da lactose</u> .....	54
<b>2.3 - AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES DOS CATALISADORES .....</b>	<b>57</b>
2.3.1 - <u>Processo descontínuo de hidrogenação da lactose</u> .....	57
2.3.2 - <u>Processo descontínuo de oxidação da lactose</u> .....	59
<b>2.4 - PROCESSOS REACIONAIS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE .....</b>	<b>61</b>
2.4.1- <u>Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante</u> .....	61
2.4.2 - <u>Oxidação da lactose em reator de leito gotejante</u> .....	62
<b>2.5 - IDENTIFICAÇÃO DOS REAGENTES E PRODUTOS DE REAÇÃO POR MEIO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA .....</b>	<b>68</b>
<b>2.6 - METODOLOGIA DAS AVALIAÇÕES DOS COMPORTAMENTOS CINÉTICOS DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>2.7 - FÓRMULAS UTILIZADAS PARA OS CÁLCULOS DE CONVERSÃO, RENDIMENTO E SELETIVIDADE .....</b>	<b>70</b>
<b>3 - CARACTERIZAÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS E DOS MATERIAIS CATALÍTICOS .....</b>	<b>73</b>
3.1 - CARACTERÍSTICAS DO SORO DE QUEIJO .....	73
3.2 - CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES .....	76
3.2.1 - <u>Espectrofotometria de absorção atômica</u> .....	76
3.2.2 - <u>Difração de raios-X</u> .....	77
3.2.3 - <u>Fluorescência de raios-X</u> .....	80
3.2.4 - <u>Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-X</u> .....	82
3.2.5 - <u>Análise estrutural de BET</u> .....	86
3.2.6 - <u>Análise de grupos funcionais de carvões</u> .....	87
<b>4 - AVALIAÇÕES CINÉTICO-OPERACIONAIS DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E DE OXIDAÇÃO DA LACTOSE .....</b>	<b>90</b>

<b>4.1 - AVALIAÇÕES DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE .....</b>	<b>90</b>
4.1.1 - <u>Avaliação da atividade do catalisador de níquel .....</u>	92
4.1.2 - <u>Mecanismo e cinética da hidrogenação da lactose .....</u>	96
4.1.3 - <u>Hidrogenação do soro de queijo em reator de leito de lama .....</u>	101
<b>4.2 - AVALIAÇÕES DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DA LACTOSE .....</b>	<b>106</b>
4.2.1 - <u>Oxidação da lactose em reator de batelada com o catalisador de Pd-Bi/C ...</u>	107
4.2.2 - <u>Oxidação do soro em reator de batelada com o catalisador de Pd/SiO<sub>2</sub> .....</u>	113
<b>5 - MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LACTOSE EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE .....</b>	<b>117</b>
5.1 - VISUALIZAÇÃO E COMPROVAÇÃO DO REGIME ESTACIONÁRIO E DO FLUXO GOTEJANTE .....	117
5.2 - MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE .....	121
5.3 - MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DA LACTOSE .....	132
5.4 – COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE .....	139
<b>6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>144</b>
6.1 – CONCLUSÕES .....	144
6.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	147
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>150</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>163</b>
APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PADRÕES UTILIZADOS NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....	163
APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES REFERENTES AOS PADRÕES E ALGUMAS AMOSTRAS DE REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LACTOSE .....	166

## **INTRODUÇÃO**

## INTRODUÇÃO

Funcionalizações e degradações químicas de compostos orgânicos de origem natural têm proporcionado produções de derivados de diversificado interesse industrial. Processos de transformação de carboidratos com base em reações de hidrólise, oxidação, hidrogenação, hidrogenólise, esterificação e eterificação conduzem a ácidos, aldeídos, cetonas, polióis, ésteres, éteres, produtos intermediários e/ou finais para aplicações variadas. Considerável parcela das reações referidas pode ser viabilizada com a presença de catalisadores, via sistemas homogêneos e heterogêneos.

Os carboidratos representam uma das mais importantes reservas de matérias renováveis. Apesar de serem encontrados em abundância, os carboidratos são de uso restrito na química fina. Suas baixas solubilidades em muitos dos solventes orgânicos comumente usados, limita seu uso como matéria-prima (MIRESCU e PRÜBE, 2007).

Nesse contexto, a lactose, um dissacarídeo encontrado no leite e derivados, tem sido destaque no direcionamento de operações trifásicas de hidrogenação e oxidação. Cogitando-se o processamento de uma matéria-prima rica em lactose, que é produzida em grandes volumes pelas indústrias de laticínios, o soro de queijo reúne qualificações para aproveitamento e valorização. Nesta direção indicam-se soluções para cargas desta matéria, que descartadas sem tratamento geram graves problemas ambientais.

A maioria do soro de queijo produzido torna-se efluente. Neste, aproximadamente, 10 L de soro é produzido a partir da produção de 1kg de queijo (SOTTIEZ, 1985; RICHARDS, 1997), tendo alto teor de carboidratos, proteínas e lipídios. A produção mundial de soro de queijo foi estimada em  $14 \times 10^{10}$  toneladas por ano, tornando-se uma importante fonte de poluição ambiental (USDA, 2008).

Transformações catalíticas de mono e dissacarídeos, tradicionalmente operadas em processos descontínuos, detêm-se em pequenas e médias escalas e são realizadas em reatores de batelada (leito de lama). Perspectivas da elevação de produções seletivas de certos derivados a partir de matérias-primas alimentadas em largas escalas conduzem a orientações no sentido de escalar esses processos para operações contínuas.

Possibilidades de utilização de catalisadores sólidos ativos, estáveis e seletivos em reatores verticais cilíndricos de leito fixo e operando com escoamentos bifásicos gás-líquido cocorrente descendentes (reatores de leito gotejante), significam potenciais sistemas para as operações de hidrogenação e oxidação de compostos orgânicos solúveis, em largas escalas industriais.

Como produtos principais dos processos de hidrogenação e oxidação da lactose, tem-se para o primeiro caso, o lactitol que é um adoçante de baixa caloria utilizado na preparação de produtos com reduzidas calorias e baixos índices glicêmicos, com propriedades não-cariogênicas e prebióticas (DANISCO, 2006); e para o segundo caso, o ácido lactobiônico, utilizado prioritariamente como constituinte de fluidos de preservação de órgãos e em cremes anti-idade (SHEPHERD *et al.*, 1993).

Adotando-se metodologia da engenharia de processos, sob o foco da engenharia das reações catalíticas, foram implementadas neste trabalho métodos e técnicas de base para o tratamento da matéria-prima soro de queijo e para as formulações de catalisadores estáveis suportados de níquel, paládio e bismuto. Os meios reacionais e os materiais caracterizados e concebidos permitiram evidenciar os processamentos de soluções contendo lactose, via hidrogenação e oxidação.

Pela abordagem cinético-operacional foi possível selecionar condições operacionais para produções orientadas do lactitol e do ácido lactobiônico, respectivamente por hidrogenação e oxidação, as quais foram quantificadas em termos das ordens de grandeza dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção referentes às correspondentes etapas reacionais. Escalonamentos foram viabilizados, transpondendo-se as operações fundamentadas em resultados obtidos em reator de leito de lama, para operações em reator de leito fixo do tipo gotejante. Os comportamentos observados nas operações contínuas isotérmicas em reator de leito de gotejante serviram de fundamento às validações de modelos estacionários, podendo formar potencial de base para extrapolações industriais.

## **CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA LITERATURA**

## 1 – REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, a título de revisão bibliográfica e fundamentação, encontram-se informações relativas aos processos de hidrogenação e oxidação catalíticos da lactose para produção de polióis e de ácidos orgânicos, respectivamente. Comentários e discussões encontrados na literatura destacam a utilização do soro de queijo, como fonte de lactose, dos catalisadores, das cinéticas das reações e do reator de leito gotejante, utilizado nos processamentos contínuos. Muitos dos tópicos abordados foram selecionados durante o desenvolvimento do trabalho.

### 1.1 – MATÉRIAS-PRIMAS SACARÍDICAS

Os carboidratos são compostos orgânicos de fórmula  $C_nH_{2n}O_n$ , formados na natureza via reações de fotossíntese que ocorrem nas plantas, pela ação catalítica da clorofila. São classificados em monossacarídeos, dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, de acordo com o número de unidades de açúcar em suas moléculas. As hexoses, pentoses e tetroses que constituem os monossacarídeos, são os açúcares simples. Os subseqüentes são formados por moléculas que possuem duas ou mais unidades destas (ALMEIDA, 2002). A glicose, a frutose e a galactose são os monossacarídeos mais comuns na natureza, estão em frutas, no mel e no leite. O açúcar mais presente na natureza é a sacarose que é um dissacarídeo composto por uma unidade de glicose e uma de frutose. São também de grande importância os polissacarídeos amido e celulose, com intensas aplicações industriais.

A lactose, açúcar do leite, é um dissacarídeo redutor consistindo de glicose e galactose, contendo uma molécula  $\beta$ -1-4 glicosídica acoplada. Em solução aquosa a 293 K, a lactose é encontrada em duas formas anoméricas: 62,70% como  $\beta$ -lactose e 37,30% como  $\alpha$ -lactose (HOLSINGER, 1988). A lactose contida nos leites originados de diferentes mamíferos varia entre 0% e 9%, em massa. Por exemplo, o leite de vaca contém cerca de 4,9% de lactose e o leite humano cerca de 6,7% (LINKO, 1982). De acordo com a FAO (2008), a quantidade de lactose proveniente da produção anual nacional de leite de vaca foi em torno de 1.351.389 toneladas. A lactose é usada para

aplicações alimentícias e farmacêuticas e apresenta-se como uma interessante matéria-prima para a síntese de carboidratos e derivados de alto valor agregado como lactitol (por hidrogenação), lactulose (por isomerização) e ácido lactobiônico (por oxidação) (SAIJONMAA *et al.*, 1978; TIMMERMANS, 1997; ROELFSEMA *et al.*, 2003; MONTILLA *et al.*, 2005).

Com o maior rigor das regulações ambientais, novas rotas para a utilização de lactose devem ser exploradas. Uma relativamente baixa solubilidade da lactose, na maioria dos solventes, limita o seu uso em várias aplicações industriais (LINKO, 1982). A intolerância à lactose, num grande segmento da população, também impede sua utilização. Entretanto, o desenvolvimento de novos produtos a partir de efluentes líquidos orgânicos gerados da produção de queijos é bastante apreciado.

A visão de lactose como uma mercadoria, produzida pela tradicional cristalização ou outros processos, como pulverização, não tem sido vantajosa. Apesar de existirem vários fabricantes de lactose industrial, oferecendo uma vasta gama de produtos de lactose para diversos usos (alimentos infantis, confeitoria, lactose farmacêutica), o mercado global para os produtos tradicionais de lactose está relativamente estático e novas abordagens para a utilização da lactose são necessárias para realizar um salto na conversão deste carboidrato, dando uma nova visão de produtos de interesse industrial (GÄNZLE *et al.*, 2008).

### 1.1.1- Soro de queijo

O leite é considerado um dos alimentos mais completos, sob o ponto de vista nutritivo, propiciando inúmeras alternativas de industrialização e transformação em produtos derivados. Porém, quando utilizado no processamento de queijos, aproximadamente 85% a 90% de seu volume são extraídos sob a forma de soro (HOSSEINI *et al.*, 2003).

O leite se apresenta mais acinzentado no início de um processo de extração (ordenha), composto principalmente por proteínas, vitaminas e açúcares. Minutos depois, torna-se mais branco e rico em gordura, visando fornecer um produto mais energético. Este teor de energia vai aumentando gradativamente no decorrer da extração. Esta propriedade auxilia na absorção dos nutrientes do leite no instante da amamentação (CARREIRO, 2004). A Tabela 1.1 apresenta uma composição básica para o leite.

TABELA 1.1 - Composição básica do leite de vaca.

Composição do leite	Quantidade (%)
Água	87,45 ± 0,21
Extrato seco total (EST)	12,08 ± 0,02
Gorduras	3,50 ± 0,14
Extrato seco desengordurado (ESD)	8,58 ± 0,16
Proteínas	3,30
Lactose	4,80 ± 0,14
Minerais	0,90 ± 0,14

Fonte: Luquet *et al.* (1993); Tronco (1997).

O soro de queijo é resultante da precipitação de gorduras e da caseína do leite durante a fabricação de queijos. Ele retém 55% dos nutrientes do leite, dentre eles lactose (4,5% a 5,0%), proteínas solúveis (0,6% a 0,9%), sais minerais (0,6% a 1,0%), e quantidades apreciáveis de outros componentes como vitaminas do grupo B (GONZÁLEZ, 1996). A alta porcentagem da água (93% a 94%) no soro inviabiliza economicamente sua desidratação completa, e o fato de ser perecível agrava o problema, impossibilitando seu armazenamento prolongado, direcionando as pesquisas ao seu aproveitamento na produção de biogás, etanol e proteínas concentradas (SERPA, 2005).

O soro doce é proveniente da coagulação enzimática do leite em pH próximo de 6,7 ou da coagulação da caseína por enzimas proteolíticas, a exemplo da renina, com pH mínimo de 5,6. É obtido da fabricação de queijos tipo *Cheddar*, Minas Frescal, Minas Padrão, Mussarela, Prato e Suíço ou queijos de coagulação rápida, onde se encontra boa parte da lactose do leite. O soro ácido provém da manufatura de queijos *Quark*, Requeijão e Caseína, dentre outros queijos de coagulação lenta, em que ocorre grande transformação de lactose em ácido láctico e é obtido pela coagulação da caseína em pH inferior a 5,1. Os soros diferem entre si segundo seu pH, tendo, por exemplo, o soro doce de queijo *Cheddar* pH 6,2 e o soro ácido do queijo *Cottage* pH 4,6. No Brasil, a produção de soro é constituída quase que exclusivamente de soro doce, rico em lactose,

sendo adequado para a produção de lactitol, por hidrogenação catalítica (ABREU, 1999).<sup>8</sup>

O soro de queijo, que é rico em proteínas, é pouco aproveitado, sendo que grandes volumes ainda são desperdiçados, enviados para a nutrição de suínos ou direcionados a sistemas de tratamento de efluentes com baixa eficiência, contaminando drasticamente corpos receptores. Isto gera problemas ambientais devido à elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) que pode variar entre 30.000 mg.L<sup>-1</sup> e 50.000 mg.L<sup>-1</sup> (HOSSEINI *et al.*, 2003).

Estudos realizados por Almeida *et al.* (2001) e Hosseini *et al.* (2003) sugerem o aproveitamento do soro de queijo para produção de fermento de panificação e antibióticos. Machado (2001) também apresenta algumas modalidades de utilização do soro de queijo, como na produção da ricota, em bebidas lácteas, uso do soro concentrado, do soro em pó e *in natura*.

O soro de queijo possui pouca gordura, composta por ácidos graxos de baixo ponto de fusão (em torno de 302 K); proteínas hidrossolúveis, dentre elas a  $\alpha$ -lactoalbumina e  $\beta$ -lactoglobulina, com Massa Molar (MM) em torno de 14.000 Dalton (1/12 da massa de um átomo de carbono-12 em seu estado fundamental); lactose; minerais e vitaminas hidrossolúveis (BEHMER, 1986; SGARBIERI, 1996).

Em termos de volume e em função das técnicas utilizadas na produção, pode-se produzir entre 9 L e 12 L de soro, com média de 10 L para cada quilograma de queijo produzido (SOTTIEZ , 1985 e RICHARDS, 1997).

Dos componentes presentes no soro, a lactose e as proteínas solúveis são os mais importantes. As proteínas possuem alto valor nutricional, pois contêm todos os aminoácidos essenciais (USDEC, 1997; MOOR, 1989; VEISSEYRE, 1988 e FERREIRA, 1997) e a lactose por ser fonte de material energético para diversos processos biotecnológicos (TIMOFIECSYK, 2000) e como componente utilizado na indústria farmacêutica e alimentícia (GONZÁLEZ, 1996; COSTA, 1995). Por apresentar alta concentração de matéria orgânica e deficiência de nitrogênio, sua estabilização por métodos convencionais de tratamento biológico é difícil (BRAILE, 1971; PAPA, 2000).

O soro de queijo é um subproduto de importância relevante na indústria queijeira, tendo em vista o volume produzido e sua composição nutricional (Tabelas 1.2, 1.3 e

1.4). A não utilização racional do soro resultante da fabricação de queijo na indústria de laticínios constitui uma prática antieconômica e até mesmo antissocial, não só devido à carência mundial de alimentos, mas também pelo caráter sazonal da produção de leite e oscilações desta.

TABELA 1.2 - Composição nutricional do soro doce.

Composição do soro de queijo	Quantidade (%)
Água	93,39
Sólidos totais	6,70
Gorduras	0,20
Proteínas	0,90
Lactose	5,00
Cinzas	0,60
Minerais	1,59

Fonte: Oliveira (1986).

TABELA 1.3 – Quantidade de vitaminas presente no extrato seco do soro.

Vitaminas	mg/1000g
Vitamina B1	4,00
Vitamina B2	43,00
Vitamina B6 (piridoxina)	5,30
Vitamina B5	12,50
Vitamina B12	0,16
Ácido pantotênico	45,00
Ácido fólico	0,03
Biotina	116,00

Fonte: Neves (1993), citado por Duarte e Midio (1997).

TABELA 1.4 – Quantidade de aminoácidos nas proteínas do soro.

Aminoácidos	g/100g
Triptofano	3,20
Lisina	10,90
Metionina	2,35
Cistina	3,15
Leucina	14,00
Isoleucina	6,55
Fenilalanina	4,05
Valina	6,85
Treonina	6,70

Fonte: Sottiez (1985), citado por Duarte e Midio (1997).

A utilização do soro de queijo disponível poderia promover um benefício para os processadores de laticínios industriais e a abertura de novos mercados atraentes para produtos lácteos derivados da lactose. Uma vez que este resíduo não aproveitado, contendo elevada quantidade de lactose, causa um enorme prejuízo aos donos dos laticínios, devido ao fato de que as normas de descarga ambiental estão ficando mais difíceis de cumprir; as autoridades estão cada vez mais vigilantes em todas as regiões; e os tratamentos físico-químicos desses efluentes estão se tornando mais complexos e caros. Portanto, o desejo de converter a lactose do soro é comercialmente viável em aplicações inovadoras nas indústrias farmacêutica e química (GÄNZLE *et al.*, 2008).

### 1.1.2 – Produção de soro de queijo em Pernambuco

É grande a dificuldade em se obter informações precisas a respeito da produção de queijos no Brasil, devido à existência de pequenos e micro laticínios que funcionam fora do controle do Sistema de Inspeção Federal do Ministério da Agricultura (SIF). Estima-se que no Brasil, cerca de 40% dos laticínios atuam dessa forma, ou seja, segundo as projeções realizadas pela Associação Brasileira das Indústrias de Queijo (ABIQ), apenas 60% da produção de queijos é considerada formal. Em 2006, a produção formal de queijos no Brasil foi de 572 mil toneladas/ano e a produção

informal de 380 mil toneladas/ano, totalizando uma produção de 952 mil toneladas/ano (SEBRAE, 2008).

Segundo a ABI Q (2008) a produção nacional de queijos por região pode ser dividida em 42,50% no Sudeste, 26,50% no Sul, 24,80% no Nordeste, 3,80% no Centro-Oeste e 3,00% no Norte.

A produção de queijo no Nordeste pode ser estimada em 236 mil toneladas/ano. Ainda segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), nessa região, existem cerca de 2,20 milhões de pequenos e médios produtores de lácteos, sendo que 85% trabalham com o queijo de coalho (EMBRAPA, 2007). Os principais queijos produzidos nessa região são o queijo de coalho, produzido em Feira de Santana (BA), Garanhuns (PE), Interior do Ceará, Batalha (AL) e alguns municípios do RN; e o queijo de manteiga em Alagoas.

De acordo com o SEBRAE, em Pernambuco existem cerca de 120 produtores de queijo certificados, sendo na maioria, produtores de queijos artesanais como o do tipo coalho (AGRINORDESTE, 2010).

O queijo de coalho em Pernambuco é o subproduto do leite que tem maior destaque. A bacia leiteira no estado se aproxima de 2 milhões de litros de leite/dia, sendo, pelo menos, 40% deste leite destinado à produção de queijo de coalho, segundo o consultor do ITEP/SEBRAE-PE, Benoit Paquereau (FOLHAPE, 2011). Com isso, o soro de queijo produzido em Pernambuco pode chegar a 0,72 milhões de litros/dia, com base na geração de soro produzida (85% – 90%) em relação ao volume de leite empregado na produção do queijo (HOSSEINI *et al.*, 2003).

## 1.2 – PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS

O processo de hidrogenação constitui uma rota química capaz de transformar biomassas polissacáridicas em polióis. De um modo geral, a hidrogenação ocorre segundo um processo trifásico no qual, o substrato, normalmente em fase líquida, reage com o gás hidrogênio, na presença de um catalisador metálico. Tratando-se da lactose, obtém-se, por hidrogenação catalítica, o lactitol, adoçante de baixas calorias, derivado da redução de parte da glicose do dissacarídeo, lactose.

As possíveis reações envolvidas no processo de hidrogenação da lactose foram consideradas e estão esquematizadas na Figura 1.1, a seguir.

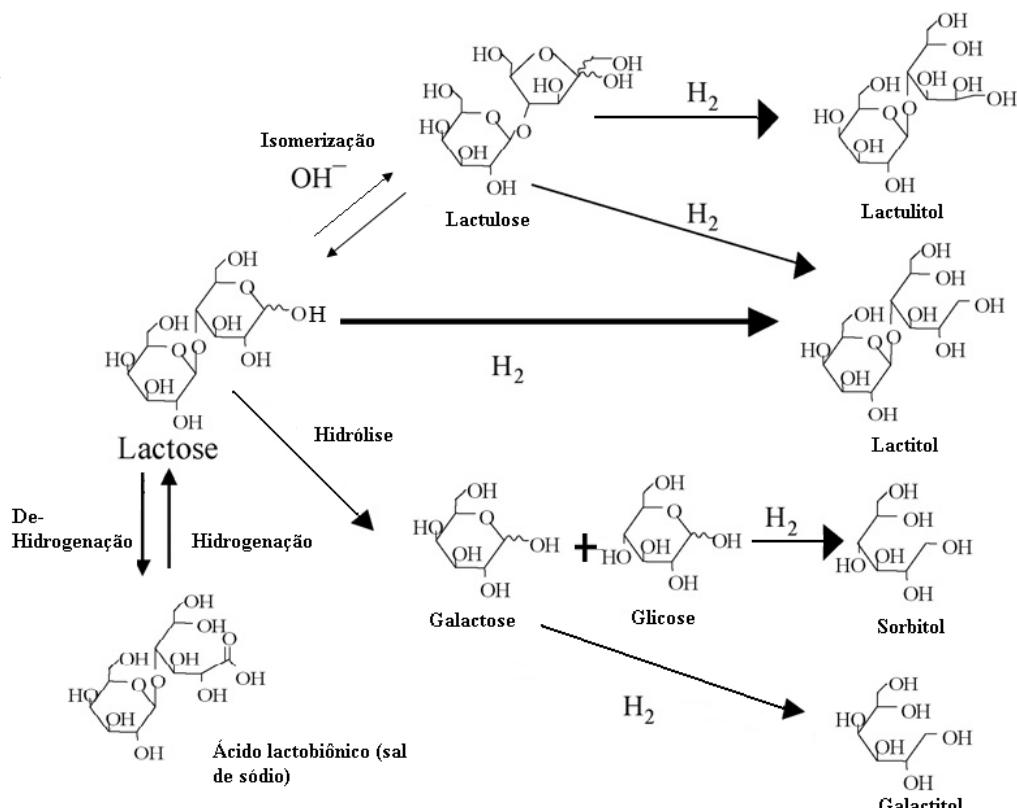


FIGURA 1.1 - Hidrogenação catalítica da lactose (KUUSISTO *et al.*, 2007).

Kuusisto *et al.* (2007) realizaram experimentos de hidrogenação da lactose em reator trifásico de batelada em escala de laboratório (*Parr Co.*), operando entre 20 bar e 70 bar e entre 383 K e 403 K. As cargas de catalisadores de metal nobre suportados variaram entre 4,00 g.L<sup>-1</sup> e 11,20 g.L<sup>-1</sup> e no caso dos catalisadores de níquel, entre

11,20 g.L<sup>-1</sup> e 44,80 g.L<sup>-1</sup>. A concentração da D-lactose foi de 1,31 mol.L<sup>-1</sup>, na maioria dos experimentos. O volume de líquido efetivo do reator foi cerca de 0,13 L (0,30 L, volume total). A velocidade de agitação foi fixada em 1.800 rpm, para assegurar uma operação em regime cineticamente controlado (KUUSISTO *et al.*, 2006). O tamanho médio dos catalisadores de níquel foi abaixo de 35 µm e para Ru/C os catalisadores menores que 20 µm, com isto a resistência à transferência de massa dentro das partículas de catalisador foi negligenciável.

Kuusisto *et al.* (2006; 2008) também observaram, em experimentos de hidrogenação da lactose, que um aumento na temperatura melhora a taxa de reação, como revelaram os experimentos entre 383 K e 403 K, mas também contribuem para o aumento na formação de subprodutos, afetando a seletividade do lactitol. Nesses intervalos de temperatura e nas pressões de 20 bar e 70 bar, obtiveram energia de ativação aparente para a hidrogenação da lactose, sob catalisador de níquel, de 44 - 52 kJ.mol<sup>-1</sup>, enquanto para o catalisador de rutênio, 72 - 84 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Com relação à pressão, Kuusisto *et al.* (2007) demonstraram que um aumento na pressão de hidrogênio tem tido um efeito positivo na taxa de reação. Porém, ocorre formação de ácido lactobiônico sob reduzida quantidade de hidrogênio (baixa pressão) na superfície do catalisador, o que causa desidrogenação e também o processo de hidrogenação do ácido lactobiônico, formando o lactitol. De acordo com Salmi *et al.* (2006), a concentração de hidrogênio na fase líquida, em reações de hidrogenação, tem uma importância crucial: no caso de transferência de massa externa de hidrogênio, a isomerização, a hidrólise e as reações de desidrogenação, que não exigem qualquer hidrogênio, são favorecidas.

Ainda segundo Kuusisto *et al.* (2006), fatores como altas cargas de catalisador e elevadas temperaturas, combinados, levam à redução da seletividade para o lactitol e a baixos níveis de conversão da lactose, pois aumentam a formação de ácido lactobiônico, lactulose e lactulitol. Entretanto, baixas cargas de catalisador, acidez, alta temperatura e baixa taxa de reação aumentam a hidrólise da lactose, formando galactitol e sorbitol.

Estudos sobre a reação de *Lobry de Bruyn-van Ekenstein* (COLLINS e FERRIER, 1995) que investigaram a isomerização da glicose em frutose e manose, em soluções básicas diluídas, contribuíram para explicar o efeito do pH em meios com altas cargas de catalisador nas operações de hidrogenação da lactose. Isso porque, tais meios

favorecem o aumento do pH na solução de reação e portanto, a isomerização da lactose em lactulose e lactulitol. A transformação de um composto químico no seu isómero dá-se mediante uma reação de isomerização. Esta ocorre ou com a ajuda de um catalisador (isomerização catalítica), ou pela alta temperatura (isomerização térmica) (INFOPÉDIA, 2010).

Em condições de transferência de massa de hidrogênio limitada devido a fatores como: mistura ineficiente, baixa pressão de hidrogênio ou alto consumo de hidrogênio devido à elevada carga de catalisador, pH e temperatura de reação, ocorre formação de ácido lactobiônico, galactitol e sorbitol. Um pH ótimo para hidrogenação da lactose fica entre 5,5 e 6,5. Por outro lado, a seletividade para lactitol diminui drasticamente em pH alcalino, devido ao aumento da reação de isomerização da lactose. Quando a taxa de hidrogenação da lactose aumenta com altos valores de pH ocorre adsorção da lactose na superfície do catalisador ou na superfície de reação, o que suprime a desativação do catalisador causada pela formação do ácido lactobiônico (CREZEE *et al.*, 2003). A adsorção do ácido lactobiônico na superfície do catalisador tem sido considerada uma das principais razões que causam a desativação do catalisador (KUUSISTO *et al.*, 2006).

Saijonmaa *et al.* (1980) relata a ocorrência de reações de epimerização e hidrólise apenas em condições severas, superiores a 403 K e 90 bar. Nestas condições ocorreram também hidrogenação 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 massa. 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, desloca o sistema para reações de isomerização, hidrólise da lactose e hidrogenação dos hidrolisados.

Guidini *et al.* (1983) realizaram a otimização das variáveis temperatura, pressão de hidrogênio, tempo, concentração 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 de processo ocorreram a 393 K, 98,70 bar, 30% em massa de lactose, razão entre o percentual em massa de lactose e catalisador de Ni-Raney de 3,7; pH 7 e tempo de reação de 5 horas que aplicadas ao

soro permeado resultaram em produtos da hidrólise e isomerização, havendo baixa produção de polióis.

Os sais minerais contidos no soro contém íons hidróxido que favorecem a isomerização da lactose em lactulose. Então, após efetuar a remoção dos sais por troca iônica no soro permeado, Guidini *et al.* (1983) conduziram à 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 às condições ótimas de operação sem a presença do hidrogênio e da fase catalítica, não obtendo os produtos de hidrólise e isomerização.

Hu *et al.* (1996) realizaram um estudo semelhante comparado a Guidini *et al.* (1983), utilizando soro permeado em pó em solução aquosa. O processo foi conduzido a 393 K, em pH 5,8 por um período de 4 horas de reação, solução aquosa de 42% em pó de soro permeado, 102 bar de pressão inicial de hidrogênio e razão entre o percentual em massa de soro permeado e catalisador de níquel de Raney de 3,7 foram as condições ótimas para produção do lactitol.

Wilson (2000) patenteou um processo de hidrogenação de xarope de lactose e glicose combinados, sendo 30% a concentração mínima em massa de lactose, produzindo xarope de lactitol. Em termos de matéria seca, o percentual de lactose aplicado estava entre 30% e 90%, pressões entre 29,60 bar e 59,20 bar, temperaturas entre 373 K e 423 K, 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 massa acima de 30% e de sólidos totais até 50% sem haver aumento da viscosidade e prejuízo na produção de polióis como encontrado por Koivistoineu e Hyvonen (1980). Isso permitiu a produção de xaropes 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 a 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.

### 1.3 – PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DE SACARÍDEOS

A oxidação de compostos orgânicos com catalisadores metálicos constitui um conjunto de reações conhecidas há muito tempo, mas tem tido o interesse renovado recentemente. As reações de oxidação catalítica são conduzidas ou na fase gasosa a altas temperaturas com pequeno tempo de contato, ou na fase líquida a baixas temperaturas, menores que 373 K (KARSKI, 2006).

Karski *et al.* (2005a) estudaram a reação de oxidação da glicose ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com Pd/SiO<sub>2</sub> e Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> em reator de vidro (0,40 L) termostatizado equipado com agitador, suprimento de oxigênio, NaOH (1M) e eletrodo de pH, em condições de 333 K, pH 9, 1.300 rpm e 1 L.min<sup>-1</sup> de oxigênio.

Reações de oxidação de soluções de aldoses com concentrações iniciais ( $C_0=1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  (glicose),  $C_0=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  (lactose)) foram realizadas em um reator de vidro de 0,40 L equipado com termostato, agitador, suprimento de oxigênio, NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) e eletrodo de pH. Os ácidos formados durante a oxidação da glicose e lactose foram neutralizados pela adição de solução aquosa de hidróxido de sódio para manter um pH 9 no meio reacional. A oxidação da glicose foi conduzida a 333 K e da lactose a 343 K. A mistura foi agitada a 1.300 rpm, e o oxigênio foi borbulhado na vazão de 1 L.m<sup>-1</sup> (KARSKI *et al.*, 2006).

Mirescu e Prübe (2006) realizaram estudos das reações de oxidação de aldoses a ácidos aldônicos com catalisadores de Pt, Pd e Au, suportados em alumina e óxido de titânio, em um reator de vidro (0,60 L de volume) equipado com um termostato e um agitador magnético. Todos os experimentos foram realizados a um pH controlado e à pressão atmosférica. O valor do pH foi mantido constante por uso de uma unidade de titulação α-TitroLine (*Schott*) equipada com um reservatório de KOH (1M). O catalisador (1 g.L<sup>-1</sup>) e a solução do açúcar com concentração inicial de 10 mmol.L<sup>-1</sup> foram misturados em 0,50 L de água deionizada a 313 K. A reação foi iniciada por borbulhamento do oxigênio através da suspensão na vazão de 0,50 L.min<sup>-1</sup>. Periodicamente, amostras foram retiradas e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Os experimentos foram realizados nas condições de reação acima até uma conversão de 100% de substrato.

Baatz *et al.* (2007) estudaram a reação de oxidação de glicose, utilizando catalisadores de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com várias concentrações do metal, à temperatura de 313 K,

em um reator termostatizado com volume de 0,50 L. Durante os experimentos, o pH da suspensão de reação foi mantido constante a pH 9, por adição de 2,50 mol.L<sup>-1</sup> de KOH. Oxigênio foi borbulhado na suspensão com uma vazão de 0,50 L.m<sup>-1</sup> a pressão atmosférica. A suspensão foi agitada com um agitador magnético a 700 rpm. A concentração inicial da glicose foi de 100 mmol.L<sup>-1</sup>. As reações foram feitas até se obter 100% de conversão. No final da reação a conversão e seletividade foram checadas por uso de CLAE, usando uma coluna Luna Amino 5 µm (*Phenomenex*).

Experimentos de oxidação da lactose realizados por KUUSISTO *et al.* (2007) foram feitos, operando a 323 K – 343 K, a pH entre 6 e 8 e concentração de oxigênio entre 12,50% e 37,50%, à pressão atmosférica. A quantidade de catalisador Pd (5% em massa)/C foi de 0,50 g e o volume efetivo do reator foi de 0,10 L (volume total 0,25 L) e a concentração da D-lactose 0,10 mol.L<sup>-1</sup> na maioria dos experimentos. As amostras retiradas durante a reação de oxidação da lactose foram analisadas *off line* por um (CLAE, HP 1100), equipado com uma coluna Biorad Aminex HPX-87C para carboidratos, utilizando CaSO<sub>4</sub> (1,20 mM) em água deionizada como fase móvel, uma vez que os íons de cálcio melhoram a resolução do ácido lactobiônico (SIMMS *et al.*, 1994).

A oxidação de soluções de aldose (C<sub>Gli</sub>=1,00 mol.L<sup>-1</sup> , C<sub>LAC</sub>=0,50 mol.L<sup>-1</sup>) foi realizada por Karski *et al.* (2000) em um reator de vidro termostatizado de 0,40 L equipado com um agitador, um sistema de suprimento de oxigênio, uma bureta contendo NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) e eletrodo de pH. Os ácidos formados durante a oxidação de glicose foram neutralizados por adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio para manter o pH 9 durante a reação.

A oxidação da lactose também foi estudada por Kuusisto *et al.* (2007) no reator de mistura (*Shaker*) sob vários catalisadores de metais nobres suportados. A lactose foi oxidada a ácido lactobiônico, que por uma reação consecutiva oxida o 2-ceto-Na-ácido lactobiônico, conforme a Figura 1.2. Embora pequenas quantidades de lactulose (produtos de isomerização da lactose) e lactitol (formado durante o início da reação) serem detectadas como subprodutos, a formação do lactitol que é o produto principal da hidrogenação da lactose, poderia ser considerada como uma evidência do mecanismo de desidrogenação oxidativa.

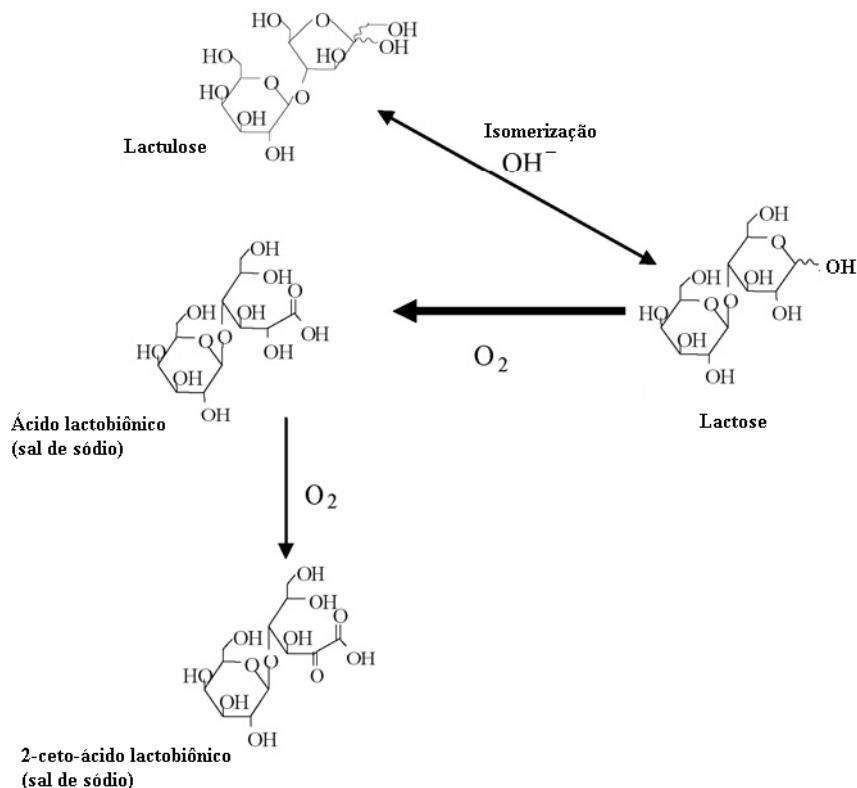


FIGURA 1.2 - Esquema de oxidação da lactose (KUUSISTO *et al.*, 2007).

A reação de oxidação da lactose com 37,50% do oxigênio estudada por Kuusisto *et al.* (2007) alcançou a maior velocidade de reação inicial, mas o catalisador desativou rapidamente devido à excedente oxidação do metal. Entretanto, pôde-se concluir que a diminuição na atividade do catalisador de Pd/C estava relacionada a elevadas temperaturas. A partir de então, a adsorção do ácido lactobiônico nos sítios ativos do catalisador foi mais fraca. Ao contrário do Pd/C, usando o catalisador de Au(2%)/CeO<sub>2</sub> na oxidação consecutiva do ácido lactobiônico a 2-ceto-Na-ácido lactobiônico, não aconteceu redução na atividade. Com o catalisador de Pd(5%)/C, a velocidade de oxidação de lactose começou a diminuir a 70% - 90% da conversão de lactose quando a oxidação sucessiva de ácido lactobiônico a ácido 2-ceto-Na-lactobiônico foi mais significante e a seletividade para ácido lactobiônico começou a diminuir drasticamente. Por fim, altas seletividades para o ácido lactobiônico e altos níveis de conversão da lactose foram alcançados sob vários suportes de catalisadores de ouro.

## 1.4 – PRODUTOS DAS REAÇÕES

### 1.4.1 – Produtos de hidrogenação da lactose

O lactitol, produzido da hidrogenação da lactose, é metabolizado independentemente da insulina, por isso, é utilizado na dieta de diabéticos, podendo substituir a sacarose em várias aplicações, devido a suas propriedades físicas serem similares. Dentre suas aplicações, encontram-se a produção de chocolates e sorvetes livres de açúcar (BLANKERS, 1995; MITCHELL, 2004).

Além do grande potencial para uso na indústria alimentícia, o lactitol pode ser processado gerando outros produtos. Scholnick e Linfield (1977) demonstraram que a partir da alquilação do lactitol podem ser produzidos surfactantes. Lactitol foi considerado superior à lactose e à sacarose na preparação de bolhas de poliuretano rígido devido à ausência da propriedade redutora e da alta estabilidade térmica (WILSON *et al.*, 1996). Em comparação à sacarose, o lactitol apresenta sabor semelhante e 40% do poder adoçante, podendo assim conferir textura aos alimentos sem adoçar demasiadamente ou por outro lado, pode ser utilizado em combinação com outros de maior poder adoçante. Estas características, aliadas às baixas calorias fazem do lactitol um aditivo fundamental para o desenvolvimento de alimentos saudáveis e que tenham bom sabor, ideal para atender à demanda crescente de alimentos dietéticos (BLANKERS, 1995).

O desenvolvimento de produtos de alto valor agregado a partir de materiais desperdiçados durante o processo de produção do queijo pode ser promissor. Dentre eles, o lactitol produzido por hidrogenação, a lactulose por isomerização e o ácido lactobiônico por oxidação são industrialmente importantes derivados da lactose (ROELFSEMA *et al.*, 2003; MONTILLA *et al.*, 2005).

O lactitol apresenta um largo espectro de utilização na indústria de alimentos em produtos de baixo índice glicêmico, com propriedades não cariogênicas e prebióticas. Ele é satisfatório ao desenvolvimento de produtos de baixa caloria e baixos índices glicêmicos (DANISCO, 2006). Alcoóis de açúcar, como o lactitol, o xilitol e o sorbitol, são comumente preparados na indústria pela hidrogenação catalítica do correspondente aldeído (açúcar) sobre catalisadores de níquel e rutênio suportados em carvão ativado (KUSSEROW *et al.*, 2003; HOFFER *et al.*, 2003).

#### 1.4.2 – Produtos da oxidação da lactose

Como produto principal da oxidação da lactose tem-se o ácido lactobiônico que é utilizado comercialmente como um constituinte de fluidos para preservação durante procedimentos médicos de transplante de órgãos (SHEPHERD *et al.*, 1993; SOUTHARD e BELZER, 1995). Este ácido monocarboxílico e seus sais são substâncias não tóxicas usadas na indústria alimentícia e farmacêutica como acidificantes e agentes quelantes (BOUHSINA, *et al.*, 1991).

O ácido lactobiônico também possui todas as propriedades de ácidos polihidroxialcanos (PHA), usados em cosméticos, pois ele une-se à água e mantém as propriedades da epiderme. Uma adição deste ácido em cosméticos previne a desidratação e dá um efeito de suavidade. Ele tem também propriedades anti-oxidantes (BERARDESCA *et al.*, 1997). Hoje em dia, o ácido lactobiônico é produzido na indústria através da oxidação microbiológica da lactose (KARSKI *et al.*, 2006). Derivados de ácido lactobiônico têm exibido atividades anticoagulante e antitrombóticas (KLAUSER, 1991).

O ácido lático também encontrado no leite e nos resíduos de indústrias de laticínios, papéis e cana-de-açúcar pode ser produzido via fermentativa ou química, sendo esta última através da oxidação da lactose, glicose ou sacarose. Este ácido pode ser utilizado nas indústrias alimentícia, farmacêutica e química na forma de acidulante, na preparação de extratos, essências, sucos, refrigerantes; na conservação de alimentos; seus ésteres podem ser utilizados na fabricação de tintas e vernizes, de plastificantes e solventes (VALSECHI, 2006).

Quando pequenas quantidades de lactulose são formadas durante o aquecimento do leite, ela atua como um indicador, no tratamento térmico do leite (ELLIOTT *et al.*, 2005). Lactulose é produzida por isomerização de lactose em solução alcalina; ela foi o primeiro derivado da lactose a ser comercializado (KOZEMPEL *et al.*, 1995; TIMMERMANS, 1997), e também pode ser produzida enzimaticamente com betagalactosidases (LEE *et al.*, 2004; MAYER *et al.*, 2004). A docura relativa da lactulose é 0,60 em comparação à sacarose. Lactulose é muito aplicada como laxativo e a sua administração faz parte de um tratamento padrão para encefalopatia crônica hepática, embora as bases científicas dessa terapia ainda seja questionável (ALS-NIELSEN *et al.*, 2004).

## 1.5 – SISTEMAS CATALÍTICOS PARA HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS

A atividade e a seletividade de sólidos catalíticos dependem da extensão da área superficial. Para se ter uma elevada área superficial são usados materiais porosos como suportes, em que o componente cataliticamente ativo, freqüentemente um metal, é depositado sobre eles. Dependendo do método de preparação do catalisador e da composição do suporte, o componente ativo pode formar partículas dispersas sobre o suporte ou uma fase ativa mais complexa, na qual existem interações metal-suporte (GÓMES-POLO *et al.*, 2007).

Catalisadores de rutênio, suportados em sílica, carvão ativado, alumina e zeólitas mostram-se com atividades relevantes, podendo, sob condições moderadas de pressão e temperatura, converter mono, di e polissacarídeos em polióis, glicóis e monoálcoois por processos hidrogenantes (KUUSISTO *et al.*, 2007). Tais resultados têm indicado possibilidades de aplicação de uma nova geração de catalisadores de níquel, substituindo os catalisadores de rutênio, os quais envolvem elevados custos devido ao alto valor comercial deste metal.

Catalisadores de níquel são, tradicionalmente, os mais utilizados industrialmente em processos de hidrogenação devido ao seu baixo custo e boas atividade e estabilidade. Mais recentemente, a liga níquel-Raney também foi testada como catalisador na hidrogenação de cetonas (CHANG *et al.*, 2000). Muitos autores têm pesquisado novos catalisadores de níquel e rutênio para a hidrogenação de compostos orgânicos. Níquel suportado em sílica (TUREK *et al.*, 1983), níquel suportado em carvão ativado (DÉCHAMP *et al.*, 1995) e rutênio suportado em carvão ativado (GALLEZOT *et al.*, 1998 e VAN GORP *et al.*, 1999) são exemplos destas aplicações associadas às transformações de sacarídeos. O uso de promotores em catalisadores de níquel também tem sido objeto de estudos, tendo Li *et al.* (2001) avaliado a possibilidade de adicionar promotores como tungstênio e cromo aos catalisadores de níquel suportados ou não, para lhes conceder maior estabilidade. Catalisadores de ligas amorfas como Ni-B e Co-B também foram testados pelos autores para hidrogenação de glicose a sorbitol. Este último apresentou uma boa atividade catalítica para a reação de hidrogenação da glicose, a qual se acentuou com a adição dos promotores, desde que as concentrações destes não excedessem 4% em massa, o que provocaria uma cobertura total dos sítios ativos pelo metal adicionado.

O catalisador Ni-B apresentou uma atividade catalítica maior que a tradicional liga de Ni-Raney, sendo o promotor cobalto aquele com a maior capacidade de adsorver os átomos de hidrogênio dissociados durante os processos hidrogenantes. Em alguns casos, o níquel atua como promotor em catalisadores de tungstênio suportados em carvão com atividade para as reações de hidrodessulfurização e de hidrogenação (PAWELEC *et al.*, 2001).

De importância fundamental para o desempenho do catalisador, é no suporte que ocorre a dispersão do metal (fase ativa), podendo aquele participar do processo, dispondo suas propriedades superficiais e de composição. Freqüentemente usados, os óxidos de alumina e sílica têm proporcionado a formulação de catalisadores metálicos ativos. Concorrendo com estes usos, tem sido sugerida a utilização de carvões ativados como suporte catalítico e como catalisador (SILVA *et al.*, 2001).

Os carvões apresentam elevadas capacidades de adsorção e têm estrutura microporosa formulada segundo seus precursores. As vantagens mais importantes, que recomendam seu uso como suporte, indicam como determinantes suas propriedades texturais (área específica e distribuição porosa) e suas 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 adsortivos e/ou reativos, relacionados à atividade e à capacidade de dispersão do metal. A sua estabilidade apresentada tanto em meio ácido como básico é favorável à sua utilização em diversos tipos de reação. Por estas e outras razões (baixo custo, alta área superficial), ele é muito usado como suporte catalítico em reações orgânicas (BESSON e GALLEZOT, 2003).

O efeito do método de preparação e a natureza do suporte nas propriedades físicas-químicas do catalisador contendo níquel foram analisadas por Gómez-Polo *et al.* (2007), que aplicaram o método de impregnação úmida, usando a sílica com nitrato de níquel hexahidratado, colocando-os em um béquer de 0,10 L e agitando, seguido de secagem da solução com agitação constante a 373 K até a amostra reduzir a quantidade de solvente e então colocada para secar a 373 K por cerca de 24 h, seguido de calcinação em ar a 973 K por 5 h.

Os procedimentos de preparação de catalisadores suportados por impregnação seja por via seca ou úmida, têm efeito sobre a atividade do catalisador final obtido. Certos

fatores devem ser levados em conta no desenvolvimento da formulação do material, tais como, a natureza do suporte e do sal precursor da fase metálica, o pH da solução do sal precursor e a ação deste meio sobre o suporte, a temperatura de calcinação e/ou redução e a necessidade ou não de pré-tratamentos do suporte, relacionados às presenças ou não de sítios superficiais específicos.

Silva *et al.* (2001) estudaram a preparação de catalisador de níquel suportado em carvão ativado, avaliando cada etapa (impregnação, calcinação e redução) por Temperatura Programada de Redução (TPR), Termogravimetria (TG), Absorção Atômica (AA). Concluíram que o níquel deposita-se na superfície do carvão de duas formas, primeiro, via interação com os grupos funcionais de carbono-oxigênio que estão presentes na superfície do carvão e depois de forma linear pela simples deposição do sal após a etapa de secagem. Durante a calcinação observaram que o sal precursor  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , perde 3 moléculas de água a 403 K, forma um hidroxi-nitrato de níquel di-hidratado e perde  $\text{HNO}_3$  e óxidos  $\text{NO}_x$  entre 403 K e 535 K. Acima desta temperatura há formação de óxido e perde-se a água restante e mais ácidos e óxidos voláteis. Na redução, o níquel que interagiu com os grupos funcionais do carbono é reduzido em temperatura mais alta que aquele que foi simplesmente depositado. Pode-se observar também a ocorrência de CO e  $\text{CO}_2$ .

Van Gorp *et al.* (1999) avaliaram a viabilidade da utilização de catalisadores de metais nobres como Co, Pt, Pd, Rh e Ru suportados em carvão, em substituição ao níquel puro na reação de hidrogenação de carboidratos. Os experimentos demonstraram atividade do níquel para a hidrogenação da glicose. O carvão foi selecionado como suporte devido à sua estabilidade em meios ácido ou básico, diferentemente dos suportes tradicionais alumina e sílica, que em meios de pH muito alto ou muito baixo, são afetados.

O comportamento de vários catalisadores de rutênio suportados em C,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , de níquel em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de paládio em C e de ouro em C,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  foram testados na hidrogenação da lactose a lactitol em solução aquosa, utilizando reator de batelada. O produto principal da hidrogenação foi lactitol, enquanto pequenas quantidades de lactulose, lactulitol, sorbitol, galactitol e ácido lactobiônico foram detectadas como sub-produtos. Os catalisadores de Ru/C e de níquel foram os melhores dos catalisadores estudados. Especialmente, a seletividade para o lactitol foi alta (96,1% a 98,1%) com relação a ambos (KUUSISTO *et al.*, 2007).

## 1.6 – SISTEMAS CATALÍTICOS PARA OXIDAÇÃO DE SACARÍDEOS

Karski e Witonska (2004) investigaram os efeitos de catalisadores bimetálicos de paládio associados a bismuto ou tálio na oxidação seletiva de alcoóis em aldeídos e ácidos carboxílicos com oxigênio molecular e testaram na reação de oxidação de glicose. As principais teorias sobre as propriedades de catalisadores bimetálicos tendem a envolver os efeitos geométricos e ou eletrônicos das moléculas. Uma modificação eletrônica de metais ativos com Pt ou Pd pode induzir a uma interação com um promotor ou pela formação de uma liga (KARSKI e WITONSKA, 2002 ; PONEC, 2001).

Segundo Karski *et al.* (2005) a formação de partículas bimetálicas no suporte é freqüentemente mais controlada cineticamente que termodinamicamente. Por causa disso, a preparação do catalisador pode não levar a um completo equilíbrio termodinâmico. Entretanto, o tipo de composto precursor e sua interação química com o suporte podem exercer uma grande influência sobre a seqüência de nucleação e redução do metal. Por isso, as propriedades físico-químicas das superfícies bimetálicas não relacionam simplesmente a composição em massa, mas a segregação preferencial para um componente a partir da massa na superfície do catalisador.

A ativação de sistemas bimetálicos como Pd-Bi/SiO<sub>2</sub> em hidrogênio puro à temperatura de 533 K leva à formação de duas ligas metálicas de BiPd e Bi<sub>2</sub>Pd. A adição de pequena quantidade de bismuto (1 – 3%, em massa) ao catalisador de paládio tem uma influência positiva nas propriedades do catalisador de Pd-Bi/SiO<sub>2</sub> para a oxidação da lactose (KARSKI, 2006).

A oxidação catalítica geralmente é desenvolvida usando oxigênio puro ou ar como agente oxidante, em presença de catalisadores de Pt, Pd ou bimetálicos, usando como promotores Bi, Tl, Sn, Co suportados em carvão ativado, sílica amorfa ou alumina com uma carga total de metal de 5 – 13% (KARSKI e WITONSKA, 2002; 2005).

Vários trabalhos foram realizados para o estudo da oxidação da glicose em catalisadores de Pt (ABBADI e VAN BEKKUM, 1995; DIRKX e VAN DER BAAN, 1981), Pd (BESSON *et al.*, 1995; HERMANS e DEVILLERS, 2002) e Au (BIELLA *et al.*, 2002b; ÖNAL *et al.*, 2004). A lactose foi sucessivamente oxidada a ácido lactobiônico com Pd/Bi (HENDRIKS *et al.*, 1990) e Pt/Bi (ABBADI *et al.*, 1997), ambos catalisadores em meio alcalino. Em geral, catalisadores de platina dispõem de

uma seletividade pequena e quando são dopados com bismuto, ocorre uma melhoria nas propriedades catalíticas (ABBADI *et al.*, 1997). No entanto, no processo de oxidação da glicose, a lixiviação de bismuto foi evidenciada (WENKIN *et al.*, 1996).

Prati e Rossi (1998) relataram pela primeira vez a oxidação da glicose com catalisador de ouro. A glicose foi oxidada em colóides de ouro imobilizado em carvão e surpreendentemente, obteve-se uma seletividade total para o gliconato. Entretanto, um teste de reciclagem do catalisador de ouro revelou que depois de quatro horas de reação, ocorreu uma redução de 50% de sua atividade (BIELLA *et al.*, 2002a).

Historicamente, o ouro foi considerado cataliticamente inerte até Haruta (2004) descobrir sua atividade catalítica surpreendente para baixas temperaturas de oxidação do monóxido de carbono (HARUTA e DATE, 2001). Depois, ele mostrou que ouro é ativo para muitas outras reações quando são usadas nanopartículas (BIELLA *et al.*, 2002b; ÖNAL *et al.*, 2004; PRATI e ROSSI, 1998). O tamanho das partículas parece ser o parâmetro mais importante com relação à atividade e seletividade das reações catalisadas pelo ouro. Mais adiante, investigações mostraram que o tamanho das partículas pode ser controlado pela escolha do método de preparação do catalisador apropriado, bem como o suporte utilizado (HARUTA, 2004).

Durante o último século, catalisadores suportados ou não por metais como platina, paládio e prata, tendo como agente oxidante o oxigênio molecular são utilizados em reações de oxidação de carboidratos (KARSKI *et al.*, 2006).

Ultimamente tem aumentado o interesse na produção de ácido glicônico e ácido lactobiônico por oxidação catalítica de carboidratos. As reações de oxidação de aldoses são geralmente feitas em solução, usando oxigênio ou ar como agente de oxidação na presença de metais nobres suportados (Pt, Pd). Embora a seletividade destes catalisadores monometálicos, por exemplo, Pd suportado, não seja maior que 60%. O mesmo é observado para conversão que é, geralmente, menor que a seletividade. Para melhorar a seletividade e reduzir a desativação do catalisador de Pd sua modificação com metal pesado é sugerida. Uma alternativa para aumentar a seletividade do catalisador de Pd suportado poderia ser a adição de Bi (KARSKI, 2006).

Karski *et al.* (2006) apresentaram em seu trabalho a influência da adição de outro metal pesado, como o tálio, na atividade e seletividade de catalisadores de Pd, para a reação de oxidação de aldoses a ácidos aldônicos. Entretanto, propriedades físico-

químicas de sistemas bimetálicos foram determinadas usando estudos de Difração de Raios-X (DRX), seguido de espectrometria de massa e técnicas de temperatura programada de oxidação (TPO) e de dessorção (TPD). Devido à presença de sais aldônicos, que possuem elevada propriedade quelante no meio reacional, estudou-se a quantidade de Pd e Tl dissolvida na solução de oxidação de glicose e lactose.

Os açúcares aldeídos são oxidados cataliticamente em meio aquoso alcalino a temperaturas relativamente moderadas (313 K a 343 K) com ar ou oxigênio molecular sob pressão atmosférica. Primeiro, têm-se desenvolvido catalisadores de platina e paládio suportados em carvão que são bons para oxidação de carboidratos, especialmente quando promovidos com bismuto (WENKIN *et al.*, 2002; ABBADI *et al.*, 1997). Previamente, foi visto que os catalisadores de ouro suportados têm excelente atividade e estabilidade térmica para longas oxidações de açúcar (ÖNAL *et al.*, 2004; BIELLA *et al.*, 2002a; KOWALCZYK *et al.*, 2003).

Song *et al.* (2006) preparou uma solução de 0,17g de  $\text{PdCl}_2$  que com 5 mL de HCl e 10 mL de água deionizada foi aquecida até a mistura ficar transparente. A solução foi então resfriada à temperatura ambiente e 2 g de sílica porosa foi adicionada à solução por cerca de 24 h com agitação. A mistura foi filtrada e então seca a 393 K por 16 h e calcinada em ar a 723 K por 6 h para obter  $\text{PdO/SiO}_2$  amostras contendo 3,81% de PdO. Uma quantidade de 0,50 g de 3,81%  $\text{PdO/SiO}_2$  foi adicionada a 12 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solução ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) por 10 h com agitação e a mistura foi subsequentemente seca e calcinada.

$\text{Pd}(1\%)/\text{SiO}_2$  e  $\text{Pd}(1\%)-\text{Au}(0,5\%)/\text{SiO}_2$  foram preparados por método de impregnação úmida e descrita em detalhes por Charles (1977) e Han *et al.* (2005a). Uma alta área superficial da  $\text{SiO}_2$  ( $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , tamanho da partícula entre 230 *mesh* a 400 *mesh*, volume do poro de  $1,10 \text{ mL.g}^{-1}$ ) foi usada como suporte.

A atividade catalítica e a seletividade de três catalisadores ( $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au/TiO}_2$ ) foram observadas com relação às reações de oxidação da arabinose, ribose, lixose, e xilose. Com todos os catalisadores, aproximadamente 90% de conversão foi alcançada sem nenhuma inibição. O catalisador de Au apresentou a melhor seletividade, que foi sempre maior que 99,50%, e também a melhor atividade catalítica para todos os testes com açúcar. Do contrário, Pd e Pt geralmente mostraram uma baixa seletividade para o correspondente ácido aldônico. Apenas para oxidação da xilose, o catalisador de Pd também mostrou uma alta seletividade de 99% (MIRESCU e PRÜBE, 2007).

Vinke *et al.* (1992) já revelavam que o catalisador de paládio é geralmente descrito na literatura como catalisador seletivo para oxidação da glicose, especialmente quando é promovido com bismuto.

Ruthiya *et al.* (2004) identificaram que a adesão das partículas do catalisador na interface gás-líquido influencia significantemente a taxa de reação nos reatores de leito de lama trifásico. Para reações de oxidação da glicose catalisadas por Pd as condições de transporte de massa são limitadas, a taxa de reação experimental é maior para catalisadores liofóbicos Pd(3%)/C que os lioflícos Pd(3%)/SiO<sub>2</sub>. Isto é atribuído à alta adesão partícula-bolha do catalisador de Pd/C.

Sistemas de paládio bimetálicos são caracterizados pela alta seletividade em algumas reações de oxidação. Um grande interesse tem sido dado ao papel dos promotores de metais de transição como o bismuto que dá, aos catalisadores de Pd suportados, a seletividade para oxidação de álcoois ou aldeídos em soluções aquosas. Este efeito foi estudado na oxidação de aldoses realizada por Karski e Witonska (2004).

Catalisador contendo 5% de paládio suportado em sílica (250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) foi preparado por solução aquosa de PdCl<sub>2</sub> por impregnação aquosa. A água foi evaporada a um aumento de temperatura de 353 K sob vácuo. O catalisador foi seco em ar a 383 K por 6 h, calcinado a 773 K por 4h em atmosfera de ar e então reduzido em atmosfera de hidrogênio por 2 h a 533 K. Pd-Tl/SiO<sub>2</sub> contendo 5% de Pd e 0,10 a 8% de Tl foram obtidos a partir do catalisador Pd(5%)/SiO<sub>2</sub> por repetidas impregnações deste sistema com solução aquosa de Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de acordo com os procedimentos acima (KARSKI *et al.*, 2006).

Alguns autores realizaram a caracterização por análise da área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET), DRX e TPR, como foi destacado no trabalho realizado por Pompeo *et al.* (2005), apresentando na Tabela 1.5 as propriedades morfológicas do suporte SiO<sub>2</sub> e do catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> num estudo da área superficial de BET e volume de poros.

TABELA 1.5 – Propriedades texturais do catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> (POMPEO *et al.*, 2005).

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>Ni</sub> (m <sup>2</sup> .g <sub>Ni</sub> <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	283	0,85	-
Ni/SiO <sub>2</sub>	209	0,51	34

A redutibilidade dos catalisadores foi caracterizada por experimentos de TPR. O catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> apresentou dois picos de redução com máximos em 743 K e 943 K. O primeiro deles a 743 K é nomeado pela literatura por espécies de NiO de baixa interação com o suporte. O sinal a 943 K é atribuído à interação química do óxido de níquel com o suporte como citado por alguns autores (WANG *et al.*, 2001 e MILE, *et al.*, 1988). Sabe-se que compostos de forte interação com o suporte, como observado no catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> demonstram alta resistência à sinterização (HALLER e RESASCO, 1989; RESASCO e HALLER, 1983).

Os difratogramas de raios-X obtidos por Han *et al.* (2005b) com um *Bruker D8 difractometer* com radiação Cu-K $\alpha$ , foram lidos pelo ângulo de Bragg no intervalo de 36° – 50°. Esse estudo foi realizado em amostras de catalisador de Pd/SiO<sub>2</sub>, pré-tratado com O<sub>2</sub>(10%)/N<sub>2</sub> a 673 K por 30 min com uma vazão de 20 mL.m<sup>-1</sup>, seguido de redução em H<sub>2</sub> a 573 K por 30 min com a mesma vazão. O pico característico do paládio é visto no ângulo 2θ = 40,10° enquanto que Pd-Au/SiO<sub>2</sub> mostrou um pico em 2θ = 39,70°.

Gómez-Polo *et al.* (2007) interpretaram os difratogramas de raio-x do catalisador de níquel no *Siemens D-500 difractrometer*, usando Ni filtrado e radiação Cu-K $\alpha$ . Os difratogramas de raios-X dos catalisadores de níquel suportados em alumina e sílica, preparados pelo método de impregnação úmida, revelaram a presença de um metal óxido, NiO, com picos de difração 2θ: 37,50°, 43,40°, e 62,90°. Por outro lado, os estudo de TPR destes catalisadores apresentou um pico de redução principal posicionado entre 616 K e 828 K, com um máximo a 692 K, observado para Ni/SiO<sub>2</sub>, por um perfil de redução indicado pelo tamanho do NiO.

O trabalho de Juszczysz *et al.* (2003) evidencia que a redução de Pd/SiO<sub>2</sub> em atmosfera de hidrogênio à temperaturas entre 723 K e 773 K pode induzir a uma considerável interação entre o paládio e a sílica, identificada pela formação de silicatos de paládio (Pd<sub>4</sub>Si e Pd<sub>3</sub>Si). Estes resultados denotam o uso freqüente destes níveis de temperatura na ativação e pré-tratamento de Pd/SiO<sub>2</sub>. A aplicação de altas vazões de gás na redução e diferentes tempos de redução, indicando que uma remoção eficiente de vapor d'água na zona do catalisador durante o pré-tratamento com hidrogênio, facilita a redução de sílica a silicone, que, em troca, interage com espécies próximas do paládio.

## 1.7 – AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DE PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS

Efeitos cinéticos inerentes às transformações hidrogenantes estão relacionados às variáveis operacionais (temperatura, pressão, velocidades de agitação e escoamento), as quais influenciam diretamente as etapas físicas e químicas do processo.

Mikkola *et al.* (1999 a;b) propuseram um modelo competitivo de adsorção para reações de hidrogenação de açúcar, onde o hidrogênio atômico adsorvido é adicionado aos pares para adsorver compostos orgânicos. Entretanto, devido à grande diferença de tamanho entre moléculas de açúcar e hidrogênio, é razoável assumir que a competição na adsorção não existe. Conseqüentemente, um modelo semi-competitivo de adsorção foi proposto por Salmi *et al.* (2004; 2006), mas foi mais difícil determinar os parâmetros deste modelo. Então Kuusisto *et al.* (2008) sugeriram taxas de reações via modelos não competitivos (Equação 1.1) e competitivos (Equação 1.2).

$$r_j = \frac{k_j C_A P_{H_2}^{nH_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2}^{nH_2})(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \quad (1.1)$$

$$r_j = \frac{k_j C_A P_{H_2}^{nH_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2}^{nH_2} + K_A C_A + K_B C_B)^2} \quad (1.2)$$

em que,  $nH_2 = 1/\alpha$  ( $\alpha = 1$  no caso de adsorção com hidrogênio molecular e  $\alpha = 2$  no caso do hidrogênio dissociativo), A e B são os componentes orgânicos.

Devido às moléculas de hidrogênio serem muito menores que as moléculas de lactose, os sítios intersticiais entre moléculas de lactose adsorvida são assumidos por permanecer acessíveis para adsorção de hidrogênio. Com isso, o comportamento é levado a um modelo não competitivo.

Medidas de cinética de reação e difusão intraparticular foram feitas em quatro tipos de reatores trifásicos, em escala de laboratório, por Turek *et al.* (1983), para a hidrogenação de glicose a sorbitol em presença de catalisadores de níquel suportado em sílica. Reatores dos tipos tanque agitado com catalisador em suspensão, cesto giratório, pistão com reciclagem e leito gotejante foram utilizados, com diferentes tamanhos de partículas catalíticas, com a finalidade de demonstrar a aplicabilidade de um modelo cinético para a reação, considerando as difusividades efetivas dos reagentes. Da

operação realizada em reator de tanque agitado foram quantificados os parâmetros cinéticos adotando-se um modelo cinético heterogêneo do tipo Langmuir-Hinshelwood expresso pela equação de velocidade (Equação 1.3), que considera a adsorção dos reagentes em sítios ativos distintos. Observaram que a atividade catalítica diminuía fortemente no estágio inicial e após um tempo de reação de cerca de 20 horas se estabilizava. Mantiveram o meio neutro pela adição de uma solução tampão ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e ácido cítrico), eliminando a influência do pH da solução do reagente.

$$r = \frac{kK_{\text{H}_2}K_{\text{Gli}}C_{\text{H}_2}C_{\text{Gli}}}{(1+K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2})(1+K_{\text{Gli}}C_{\text{Gli}})} \quad (1.3)$$

Da avaliação cinética resultaram as quantificações dos seguintes parâmetros, em função da temperatura: a constante de velocidade da reação ( $k = 1,62 \exp(-38500/RT) \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio ( $K_{\text{H}_2} = 2,80 \exp(+11798/RT) \text{ L.mol}^{-1}$ ) e a constante de equilíbrio de adsorção da glicose ( $K_{\text{Gli}} = 1,70 \exp(+3850/RT) \text{ L.mol}^{-1}$ ). Para se avaliar os efeitos da difusão intraparticular, os quais só chegaram a ser eliminados no caso de partículas muito pequenas ( $d_p < 100\mu\text{m}$ ), foram processadas reações de hidrogenação de glicose em reatores do tipo cesto giratório e pistão com reciclagem, com tamanhos diferentes de grãos.

Déchamp *et al.* (1995) utilizando níquel suportado em sílica-alumina como catalisador, procedeu à reação de hidrogenação da glicose em reator contínuo trifásico, operando em regime gotejante sob alta pressão. O catalisador comercial foi adquirido da Harshaw (Ni-3266E 1/16"), sendo formado de partículas extrudadas de forma cilíndrica, 6,30 mm de comprimento e 1,60 mm de diâmetro, resistente ao atrito, de área superficial baixa ( $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), volume poroso total de  $0,48 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e densidade aparente de  $0,80 \text{ g.cm}^{-3}$ . Objetivou-se realizar uma avaliação cinética em reator contínuo, o que não é comum neste tipo de estudo, que quase sempre é feito em reator de mistura perfeita, operando-se em batelada. O reator de escala micro piloto de 330 mm de comprimento e 15,80 mm de diâmetro interno, com volume de  $60 \text{ cm}^3$  (VINCI LCT 570) foi operado sob pressões de 39 atm, 79 atm e 118 atm, temperaturas de 303 K e 403 K. A vazão da fase líquida (solução de glicose de  $2,61 \text{ mol.L}^{-1}$ ) variou de  $30 \text{ mL.h}^{-1}$  a  $800 \text{ mL.h}^{-1}$ , alimentada por uma bomba para alta pressão, enquanto a fase gasosa proveniente de um cilindro pressurizado foi controlada por um medidor de vazão

mássica na faixa de  $10 \text{ L.h}^{-1}$  a  $100 \text{ L.h}^{-1}$ . O aquecimento foi feito por um forno tipo abraçadeira. A Equação 1.4 foi sugerida para representar a lei de velocidade da reação, recorrendo-se a um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood.

$$r_{\text{Gli}} = k \frac{K_{\text{Gli}} C_{\text{Gli}} K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{Gli}} C_{\text{Gli}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^2} \quad (1.4)$$

O termo relativo à participação do produto sorbitol foi desprezado pelos autores por terem concluído ser bastante fraca a adsorção do sorbitol em relação à adsorção dos reagentes. Foram adicionados diferentes quantidades de sorbitol, que não causaram efeitos visíveis na conversão da glicose. Os resultados obtidos, nestas condições foram de  $k = 497 \text{ mmol.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$ ,  $K_{\text{Gli}} = 0,8654 \text{ L.mol}^{-1}$  e  $K_{\text{H}_2} = 0,0073 \text{ atm}^{-1}$ . Confrontando-se os resultados experimentais, em três concentrações iniciais diferentes, com a lei de velocidade proposta, foi possível se observar um ajuste razoável para valores até 50% de conversão do reagente, sendo que acima disto ocorreram desvios entre experiência e modelo que podem ser devido à influência da difusão externa.

Gallezot *et al.* (1998) processaram a reação de hidrogenação de glicose em reator trifásico de leito fixo operando em regime gotejante para obtenção de sorbitol, utilizando como leito catalítico diferentes catalisadores de rutênio suportados em carvão ativado. A operação do reator utilizou inicialmente, o catalisador preparado por troca catiônica, vazão de hidrogênio de  $20 \text{ mL.h}^{-1}$  e uma solução de  $2,60 \text{ mol.L}^{-1}$  de glicose com uma vazão de  $36 \text{ mL.h}^{-1}$ , pressão de 79 bar e temperatura de 373 K. A vazão do hidrogênio teve que ser alterada para  $100 \text{ mL.h}^{-1}$  após um certo tempo de operação devido à ocorrência da desativação do catalisador quando em baixas concentrações de hidrogênio. A conversão da glicose atingiu 98,60% com 99,20% de seletividade em sorbitol nestas condições. O tempo de residência definido pelos autores como sendo a razão entre a massa de rutênio presente no leito catalítico e a vazão da fase líquida, funcionou como variável operacional, variando-se para isso, a vazão da fase líquida.

Macedo (1999) admitindo uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood para o processo de hidrogenação catalítica da xilose determinou a ordem de grandeza da constante de velocidade  $k$  para os níveis de temperatura de 353 K e 363 K, obtendo valores na ordem de  $k = 5,40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $k = 11,68 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Ainda no mesmo trabalho foi obtido  $E_{AHX} = 82,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , em que  $E_{AHX}$  é a energia de ativação para a hidrogenação da xilose pura realizada sob 20 bar de hidrogênio, em presença de catalisador Ru 2% /C, partindo-se dos valores das constantes de velocidade.

Darsow (1992) patenteou um processo contínuo de hidrogenação de lactose e outros açúcares. Neste processo, uma solução aquosa a 40% em massa de lactose foi inserida num reator de leito fixo à temperatura de 378 K, pressão de 148 bar, pH 6,5, utilizando um catalisador composto de níquel, preparado através da peletização de níquel em pó. O processo resultou em 99,40% de lactitol, 0,10% de dulcitol e sorbitol, havendo ausência da reação de isomerização. Como vantagens, o processo contínuo propiciou a utilização de equipamentos de menor dimensão, menor perda de energia e teores de níquel abaixo de 1 % no produto da reação.

Em condições ótimas de processo foi possível obter, a partir da hidrogenação de permeado de soro, 85,20% de lactitol, 1,70% de lactulitol, 0,80% de sorbitol combinado com dulcitol, 12,30% de matéria não reativa constituindo-se de gordura, proteínas e sais. A boa produção de lactitol parece estar relacionada à maior quantidade de catalisador de níquel de Raney empregada comparada aos resultados obtidos por Guidini *et al.* (1983). A pressão variada entre 47,60 bar a 102,00 bar foi o parâmetro que menos influenciou a conversão do reagente, apresentando apenas um pequeno aumento na concentração, em massa, de lactitol de 72,50% para 79,30%. A quantidade de catalisador e a temperatura da reação não só influenciaram consideravelmente a produção de lactitol como também a hidrólise e isomerização da lactose (HU *et al.*, 1996).

Shimazu *et al.* (2002) patentearam um processo de produção de níquel de Raney para ser aplicado em processos contínuos de hidrogenação de carboidratos. A reação foi conduzida num reator a leito fixo contendo o catalisador preparado, introduzindo-se a solução aquosa de lactose a 40,00% em massa a uma vazão de  $1,60 \text{ L.h}^{-1}$  durante 3 dias a 413 K, produzindo-se ao final da reação 99,20% de lactitol. Segundo o inventor, este tipo de níquel de Raney é mais estável, não permitindo a lixiviação do metal níquel para o produto da reação, eliminando assim a etapa de desmineralização. Outra vantagem apontada é a possibilidade de reaproveitar o catalisador num processo em batelada, passando antes por etapas de pulverização e reativação.

## 1.8 – AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DE SACARÍDEOS

A literatura apresenta informações sobre a oxidação da glicose em meio trifásico, com o uso de catalisadores constituídos por partículas sólidas de platina. Nikov e Paev (1995) realizaram uma ampla investigação desta reação em um reator tipo tanque e determinaram condições apropriadas de operação com catalisador de Pd (3,5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para esta série de experimentos, a solução de líquido foi saturada com oxigênio. A concentração de oxigênio foi de 1 mmol.L<sup>-1</sup>; os autores também identificaram a cinética da reação (Equação 1.5), a seguir:

$$r = \frac{dC_{GL}}{dt} = \frac{kC_{GL}M_{cat}}{1 + K_{GL}C_{GL} + K_{AGL}C_{AGL}} \quad (1.5)$$

na qual,  $C_{GL}$  e  $C_{AGL}$  são as concentrações de glicose e ácido glicônico na fase líquida, respectivamente;  $k$  é a constante cinética da reação;  $K_{GL}$  e  $K_{AGL}$  são as constantes de equilíbrio de adsorção da glicose e do ácido glicônico, respectivamente;  $M_{cat}$  é densidade do catalisador.  $k$ ,  $K_{GL}$  e  $K_{AGL}$  foram identificadas por Nikov e Paev (1995) com valores de 0,04731 L.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>; 0,01381 L.mmol<sup>-1</sup> e 0,02791 L.mmol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Usando a lei cinética proposta por Nikov e Paev (1995) e assumindo a ordem  $\alpha$  para a concentração do oxigênio, adotou-se as equações de balanço de massa para a glicose, o oxigênio e o ácido glicônico na fase líquida conforme a Equação 1.6:

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = \frac{kC_{GL}C_{O_2L}^\alpha}{1 + K_{GL}C_{GL} + K_{AGL}C_{AGL}} \frac{m_{cat}}{(1-h_G)V_L} \quad (1.6)$$

em que  $m_{cat}$  é a massa total de catalisador,  $h_G$  é a retenção gasosa global no reator, e  $V_L$  é o volume total de meio reacional.

$$\frac{dC_{O_2L}}{dt} = \frac{-kC_{GL}C_{O_2L}^\alpha}{1 + K_{GL}C_{GL} + K_{AGL}C_{AGL}} \frac{m_{cat}}{(1-h_G)V_L} + k_L a(C_{O_2L}^* - C_{O_2L}) \quad (1.7)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = -\frac{dC_{GL}}{dt} \quad (1.8)$$

As condições iniciais são de  $C_{GL0} = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $C_{AGL0} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $C_{O2L0} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$  (devido ao reator estar aerado com nitrogênio até o início do experimento). O coeficiente de transferência de massa  $k_{La}$  depende fortemente da área interfacial do sistema reacional, mas também da retenção gasosa, tensão interfacial, temperatura e hidrodinâmica das bolhas em volta do local. Para o sistema: oxigênio/glicose e ácido glicônico, os valores de  $k_{La}$  estão provavelmente muito longe do valor no sistema não reacional (oxigênio/glicose). Dois parâmetros foram identificados pelo modelo:  $\alpha$  e  $k_{La}$ .

Bang *et al.* (1999) realizaram operações de oxidação de glicose nas seguintes condições: temperatura de 323 K, pH 9, com adição sucessiva de 12 M de solução de NaOH, concentração inicial de glicose de 0,40 mol.L<sup>-1</sup> e catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diâmetro de partículas ( $d_p=50 \mu\text{m}$ ), e retenção líquida ( $h_L = 3,50\% \text{ (m/v)}$ ).

As características das partículas de catalisador ( $d_p$  e  $h_L$ ) foram escolhidas em relação ao trabalho de Nikov e Paev (1995) que definiram que a difusão interna dentro das partículas tem influência menor ou igual a 3,50% (m/v) se o diâmetro da partícula está no intervalo de 45 μm a 80 μm.

Belkacemi e Hamoudi (2010) descreveram uma cinética para oxidação da lactose com catalisador de Pd-Bi/SiO<sub>2</sub>, admitindo taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood. As equações contêm termos de adsorção do tipo Langmuir, descrevendo a quimissorção do oxigênio de forma competitiva reversível e dissociativa, enquanto a adsorção da lactose se dá de forma reversível associativa.

Tokarev *et al.* (2006) basearam-se na dependência da taxa de reação em relação à pressão parcial do oxigênio para sugerirem a participação do oxigênio atômico no mecanismo da oxidação da lactose. Entretanto, observaram que tal mecanismo pode ser modificado ao se utilizar um catalisador de Au ou Pd, pois a oxidação está associada à adsorção do reagente, à remoção de próton e à desidrogenação, que resultam primeiro em lactona de ácido lactobiônico, que é então hidrolisada e dessorve da superfície, produzindo lactobionato de sódio.

## 1.9 – REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Convencionalmente, os Reatores de Leito Gotejante (RLG) têm fluxo cocorrente descendente de gás e líquido. Neste modo de operação, o gás é a fase contínua e a retenção líquida é menor (HOFMANN, 1978). Para reações gás-limitado (elevada relação entre fluxo de líquido e partícula de catalisador), especialmente na condição de molhamento parcial, um escoamento descendente é escolhido, pois ele facilita o transporte de reagente gasoso em torno do catalisador (DUDUKOVIC *et al.*, 2002). Diferentemente do reator de leito gotejante comercial, os reatores de bancada operam com velocidade espacial do líquido equivalente ao comprimento do leito de catalisador, tendo importantes efeitos no desempenho do reator. As principais vantagens e desvantagens do reator de leito gotejante com operação cocorrente descendente indicadas por Bej *et al.* (2001); Dudukovic *et al.* (2002); Satterfield (1975); Ancheyta (2007); Kundu (2003), encontram-se na Tabela 1.6.

Outra relação desses reatores de leito de recheio multifásicos, operados com um gás contínuo e uma fase líquida distribuída (operação gotejante), é que a resistência à transferência de massa está localizada na fase gás (HICKMAN *et al.*, 2004). O modo de operação geralmente usado em reatores trifásicos chamado de leito gotejante ou leito de recheio pode ser visualizado na Figura 1.3. De acordo com o projeto do reator, gás e líquido movem-se cocorrentemente descendente ou então o gás é alimentado contracorrente ascendente. Para a maioria das aplicações comerciais, na configuração do reator cocorrente descendente, a fase líquida flui principalmente através das partículas de catalisador em forma de filmes e gotículas (GIANETTO e SPECCHIA, 1992), como mostra a Figura 1.4.

TABELA 1.6 – Vantagens e desvantagens do reator de leito gotejante.

Vantagens	Desvantagens
Fluxo de líquido se aproxima do fluxo pistão, que leva a altas conversões;	Baixa efetividade do catalisador devido ao uso de grandes partículas de catalisador;
Baixa perda de catalisadores, importante quando se considerada o custo do catalisador;	Tamanho da partícula não pode ser menor que 1 mm, devido à perda de carga;
Geralmente de construção simples, devido não ter partes móveis;	Risco de aumentar a perda de carga ou obstruir os poros do catalisador quando reações paralelas levam a produtos de incrustação;
Grande tamanho do reator;	Dificuldades na recuperação de calor de reação;
Possibilidade de variar a taxa de líquido, de acordo com o molhamento do catalisador e resistência à transferência de calor e massa;	Limitações no uso de líquidos viscosos ou formadores de espuma;
Perda de carda através do leito é menor, reduzindo custos de bomba;	Desmontagem do reator durante substituição do catalisador;
O modo de fluxo descendente também ajuda a manter o leito no lugar, embora com catalisadores que são macios ou deformáveis, isso pode apressar a cimentação indesejada;	Usado no modo descendente na indústria de refino, com menor grau de conversão, efeito da inibição de $H_2S$ e $NH_3$ , resultando em menor desempenho do catalisador;
A altas cargas de gás, a textura do líquido é modificada pela fricção da fase gás, então a distribuição do líquido é melhorada (baixo fluxo de líquido na parede) e a perda de carga aumenta (menos rapidamente no cocorrente que no fluxo contracorrente);	Em hidrotratamento, a maior parte dos reatores está sob regime rico em $H_2S$ e $NH_3$ e efeitos inibição são grandes na região onde os compostos refratários têm de ser convertidos. Particularmente, $NH_3$ suprime fortemente a atividade da função ácida de catalisadores de hidrocraqueamento;
Fácil operação com leito fixo adiabático e para a reação exotérmica, há possibilidade de arrefecimento do sistema por reciclo de líquido ou gás reciclo para baixar a temperatura.	Pressão parcial de $H_2$ será menor que no reator de hidrotratamento, devido ao efeito combinado da queda de pressão, do consumo de hidrogênio e da redução do grau de pureza de hidrogênio gasoso quando rendimentos de subprodutos ( $H_2S$ , $NH_3$ e $H_2O$ ) aumentam ao longo do caminho.

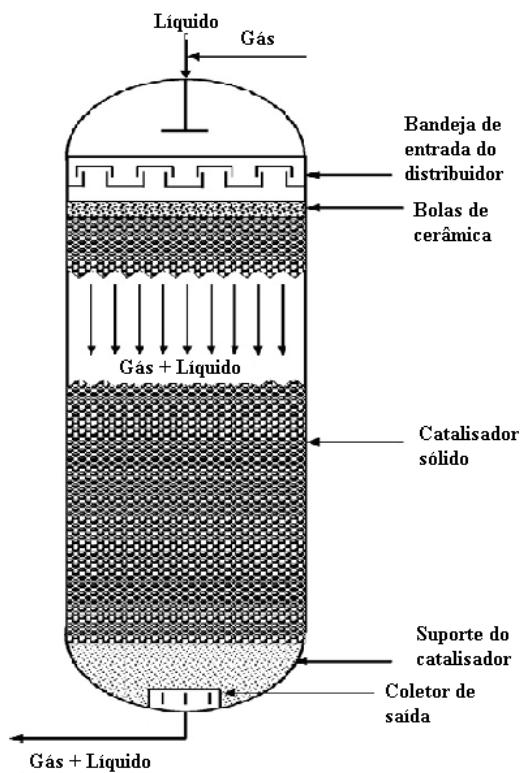


FIGURA 1.3 – Esquema do reator de leito gotejante (MEDEROS *et al.*, 2009).

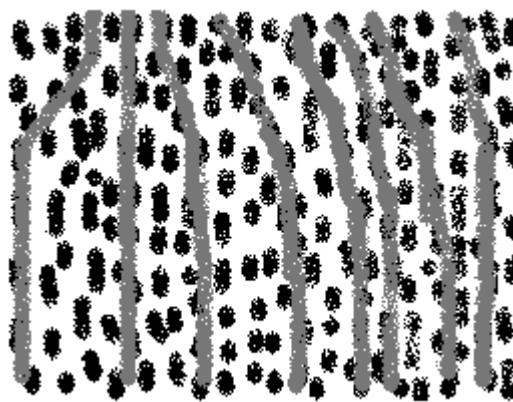


FIGURA 1.4 – Esquema de escoamento de líquido tipo filme sobre o recheio no reator de leito gotejante.

As características hidrodinâmicas dos fluxos de gás e líquido através do leito recheado têm um comportamento complexo. Para entender o comportamento deste tipo de reatores, aspectos hidrodinâmicos, fenômenos de transferência de massa e suas

interações com o sistema de reação devem ser considerados (CASSANELLO *et al.*, 1992).

Baseados na direção do fluxo do fluido, reatores catalíticos multifásicos podem então ser classificados como RLG, com fluxo de gás-líquido cocorrente descendente ou com fluxo de gás-líquido contracorrente e reatores de bolha recheado, no qual gás e líquido estão em contato num fluxo ascendente cocorrente (DUDUKOVIC *et al.*, 2002).

No RLG, o modelo de fluxo é do tipo pistão e a razão entre líquido e sólido é pequena. Se efeitos de aquecimento são acentuados, como em reações altamente exotérmicas (ex. hidrotratamento de insaturados ou craqueamento catalítico), eles podem ser controlados através da recirculação do produto na corrente de líquido. Isso pode não ser algo prático, caso os produtos não sejam relativamente estáveis, sob condições de reação ou se a conversão desejada for muito alta, como na hidrodesulfurização, embora uma alta taxa de reciclo faça o sistema se aproximar do comportamento de reatores contínuos de tanque agitado (MUNÓZ *et al.*, 2005; ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008).

Os reatores industriais de leito gotejante operam na região de transição do gotejante ao pulsante (regime de pulso), devido à alta interação gás-líquido. Os regimes citados acima podem ser caracterizados por duas principais classes: baixa interação (fluxo gotejante) e alta interação (fluxo pulsante). O regime de baixa interação não existe no modo de operação ascendente. Enquanto que, o uso do regime de alta interação (bolha, pulsante e *spray*) tem sido sugerido para ambos os modos, descendente e ascendente (TURPIN e HUNTINGTON, 1967).

Os RLG no modo descendente têm sido extensivamente usados por muitos anos, enquanto que menor atenção tem sido dada ao modo ascendente, embora este apresente vantagens do ponto de vista de distribuição de líquido, eficiência de molhamento e estabilidade térmica. Os dois importantes parâmetros hidrodinâmicos do RLG são a perda de carga nas duas fases e a retenção líquida total, os quais foram estudados por Saroha e Khera (2006) para comparar o desempenho deste reator. A dispersão axial também foi avaliada para se comparar os modos ascendente e descendente de operação.

Reações gás-líquido catalisadas por sólido são freqüentemente realizadas em processos da indústria química. O transporte de gás e líquido para o sítio do catalisador geralmente limita a taxa de reação nessas operações. Antonucci *et al.* (1994),

Dudukovic e Mills (1986), Dudukovic *et al.* (1999), Scholten *et al.* (1999) e Vleeming *et al.* (1997) demonstraram que a liofobicidade (molhabilidade) ou a eficiência de contato externo do suporte do catalisador é uma propriedade importante do material que está relacionada ao uso dos reatores de leito gotejante e de leito de lama (RUTHIYA *et al.*, 2004).

Déchamp *et al.* (1995) e Gallezot *et al.* (1998) procuraram realizar processamento de sacarídeos em sistemas contínuos de leito fixo, tendo a participação dos catalisadores em presença das fases líquida aquosa e gasosa hidrogenante. Com isso, estudaram a ocorrência de fenômenos hidrodinâmicos, de transferência de massa e interativos fluido-sólido, de adsorção e de reação química. Maranhão e Abreu (2005) elaboraram e validaram um modelo estacionário, aplicando-o às hidrogenações da glicose e da sacarose, em reator de leito gotejante, com produções contínuas de sorbitol e manitol que atingiram cerca de 40% em rendimentos.

Outras opções de uso dos RLG são as reações catalíticas trifásicas, como os hidrotratamentos, a oxidação parcial e a desintoxicação de efluentes líquidos. A maioria dos estudos hidrodinâmicos realizados antes de 1999 tem sido realizados à pressão atmosférica (SAÉZ e CARBONELL, 1985; GOTO e SMITH, 1975) e aos poucos, pesquisadores começam a trabalhar com reatores de leito gotejante pressurizados (WU *et al.*, 2009; HOLUB *et al.*, 1993; AL-DAHHAN *et al.*, 1997; CARBONELL, 2000; GIANETTO e SPECCHIA, 1992). Entretanto, alguns estudos apresentam vários aspectos hidrodinâmicos do RLG, desenvolvidos através de correlações empíricas sofisticadas (LAKOTA *et al.*, 2002), que empregam o uso de redes neurais (TARCA *et al.*, 2004).

Modelos de simulação de RLG são extensivamente discriminados na literatura, considerando operação isotérmica e uso de modelos heterogêneos ou pseudo homogêneos com fluxo pistonado para gás e líquido, tendo em alguns modelos, o fluxo de líquido não uniforme e mal distribuído, levado aos chamados modelos de dispersão axial (SIE e KRISHNA, 1998). As dificuldades em modelagem no fluxo de RLG são principalmente devido à complexa natureza do domínio do fluxo que é formado por canais que levam ao empacotamento aleatório das partículas. A estrutura dos espaços intersticiais dentro do leito é determinada pelo tamanho e forma da partícula, pela razão do diâmetro da coluna com o diâmetro da partícula e pelo método de empacotamento.

Lopes e Quinta-Ferreira (2008) estudaram as dimensões de um reator de leito gotejante (micro piloto) de 1 m de comprimento e 5 cm de diâmetro interno. Para observar os efeitos de diferentes tamanhos de recheio no comportamento hidrodinâmico com catalisadores de diferentes diâmetros (1, 2, 3, 4 mm). Eles utilizaram uma pressão de 30 bar, com velocidade mássica de fluxo de gás ( $G = 0,10 - 0,70 \text{ kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) e de líquido ( $L = 1,00 - 15,00 \text{ kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), distribuídas ordenadamente com dada velocidade superficial num distribuidor colocado no topo do reator de leito gotejante.

A retenção líquida ( $h_L$ ) em reatores de leito de recheio refere-se ao volume de líquido por unidade de volume do reator, e à saturação de líquido total ( $\beta_t$ ), que é o volume de líquido por unidade de volume de vazios no reator, como:  $h_L = \varepsilon\beta_t$ , em que  $\varepsilon$  é a porosidade do leito (ANDRADE LIMA, 2006).

No reator de leito gotejante, utilizando partículas de diferentes diâmetros, o efeito global do tamanho da partícula é relatado pela área superficial específica do material de recheio. Por exemplo, se o RLG é operado com esferas de diâmetro ( $d_p=1 \text{ mm}$ ), a superfície específica é maior que as de esferas de diâmetros maiores ( $d_p=4 \text{ mm}$ ), levando à maior resistência do fluxo. Entretanto, com tamanho de partícula menor, a área específica do leito aumenta e então a retenção líquida também aumenta devido ao fato de que a fase líquida encontra dificuldade para o fluxo descendente através do leito a certa taxa de fluxo de gás e líquido (NEMEC e LEVEC, 2005).

Van Der Merwe e Nicol (2005) observaram que a perda de carga também aumenta devido ao aumento da área superficial específica do leito. O efeito é mais pronunciado quando a simulação é destinada em duas fases de fluido, devido a um aumento adicional na queda de pressão que se compara a um fluxo de operação em única fase. Este fato está associado com o aumento da retenção líquida, que diminui os possíveis espaços vazios para o fluxo de gás através do reator de leito gotejante.

Um projeto bem estabelecido do desempenho do RLG depende muito da quantificação da perda de carga devido aos efeitos de suplemento de energia na partícula de catalisador e para isso, tem-se usado correlações de transferência de gás-líquido e sólido-líquido (VAN DER MERWE e NICOL, 2005; WAMMES e WESTERTERP, 1990). Embora a perda de carga seja vinculada à dissipação de energia, em reator de multifásicos, não se pode negligenciar na otimização, que a retenção líquida é particularmente importante quando se avalia o fluxo gotejante sob baixas

velocidades superficiais para gás e líquido. O gradiente de pressão também está relacionado com a dissipação de energia mecânica relacionada ao fluxo de duas fases através do leito fixo, porém o efeito da vazão de gás (baixa) é mais significativo para a perda de carga. Por outro lado, a vazão de líquido não tem influência paralela sobre ela.

A perda de carga nas duas fases através do reator de leito gotejante é um parâmetro crucial no projeto, escalonamento e operação deste reator, devido a ser uma medida da energia exigida durante a movimentação dos fluidos através do reator. Experimentos realizados por Saroha e Khera (2006) com sistema ar-água, usando leito de pérolas de vidro em condições de temperatura e pressão ambientes e nos modos de operação ascendente e descendente, utilizando velocidades de líquido ( $0,0165 - 0,0245 \text{ m.s}^{-1}$ ) e de gás ( $0,05 - 0,25 \text{ m.s}^{-1}$ ), revelaram o seguinte: a perda de carga das duas fases aumenta com o aumento da velocidade de gás; a perda de carga das duas fases aumenta com o aumento da velocidade do líquido; quando a velocidade de gás é aumentada, a perda de carga no modo descendente aproxima-se da perda de carga no ascendente.

Outros autores como Specchia e Baldi (1977) haviam demonstrado que a perda de carga das duas fases e a retenção líquida são sempre maiores para o modo ascendente que para o descendente.

RLG são utilizados nas indústrias de petróleo, petroquímica, química, tratamento de efluentes e processamento bioquímico e eletroquímico. Em certos casos, as duas fases também fluem cocorrente ascendente. O fluxo cocorrente ascendente proporciona melhor mistura radial e axial que o descendente, pois a transferência de calor entre as fases sólida e líquida é melhor. Este modo é usado nas reações altamente exotérmicas em que o calor necessário deve ser removido do reator continuamente. Entretanto, devido à alta mistura axial na operação com fluxo ascendente, o grau de conversão, que é um fator crucial na operação do reator, é menor. Por essa razão, a operação concorrente descendente é preferível devido à melhor estabilidade mecânica do leito, menor mistura axial e menor inundação, o que facilita o processamento de altas vazões e o aumento da capacidade do reator (SAROHA e NANDI, 2008; KUNDU *et al.*, 2001).

O coeficiente de transferência de massa gás-líquido, a perda de carga das duas fases e a retenção líquida são maiores em fluxo cocorrente ascendente que descendente (SAROHA e KHERA, 2006; HIGHFILL e AL-DAHHAN, 2001; SAROHA, 2010). O

fluxo contracorrente é recomendado quando uma força motriz é exigida para a transferência de massa gás-líquido, um exemplo é utilizado na indústria nuclear.

A influência da retenção líquida é também relatada por outros importantes parâmetros, chamados: gradiente de pressão, área interfacial gás-líquido, tempo de residência da fase líquida, carga de catalisador por unidade de volume e coeficientes de transferência de massa e calor (LOPES e QUINTA-FERREIRA, 2008, TRIVIZADAKIS e KARABELAS, 2006; ILIUTA *et al.*, 2002a; ILIUTA *et al.*, 2002b).

Saroha e Khera (2006) mediram a retenção líquida usando estudos de distribuição de tempo de residência, obtendo variações da retenção líquida total com vazões de gás e de líquido, para ambas as operações, ascendente e descendente. Chegaram às seguintes conclusões: a retenção líquida total diminui com um aumento na velocidade do gás para ambos os modos de operação; a retenção líquida aumenta com o aumento na velocidade do líquido. Ambas as observações estão em acordo com os estudos já realizados por Sai e Varma (1988). Através de análises de regressão dos dados experimentais a relação (Equação 1.9) foi proposta para estimar a retenção líquida total ( $h_L$ ) com base nos números de Reynolds ( $Re_L$  e  $Re_G$ ) para líquido e gás, nos modos ascendente e descendente.

$$h_L = 0,21 + 0,00083 Re_L - 0,0026 Re_G \quad (1.9)$$

$$28,5 < Re_L < 81,56 ; \quad 4,9 < Re_G < 34,9$$

A dispersão axial foi calculada por Saroha e Khera (2006) em termos do número de Peclet ( $Pe$ ). Os efeitos das vazões de líquido e de gás no número de Peclet para os dois modos de operação (ascendente e descentente) revelaram que o  $Pe$  aumenta com o aumento na vazão do líquido, para ambos os modos. Isto indica que o ciclo de mistura diminui com um aumento na vazão de líquido para ambos os modos de operação. Porém o ciclo de mistura de líquido é maior no modo ascendente que no descendente. As análises de regressão dos dados experimentais foram realizados seguindo correlações que foram propostas para estimar o número de  $Pe$ , conforme Equações 1.10 e 1.11, considerando  $28,5 < Re_L < 81,56 ; 4,9 < Re_G < 34,9$ .

$$Pe = 5,35(Re_L^{0,53})(Re_G^{0,03}) \quad (1.10)$$

$$Pe = 3,66(Re_L^{0,55})(Re_G^{-0,057}) \quad (1.11)$$

O funcionamento de RLG envolve alguns parâmetros complexos como fluxo médio nos poros, efeitos interfaciais, empacotamento do leito, forma e porosidade das partículas (SHEIKHZADEH *et al.*, 2005). Para evitar estes problemas, tem-se acesso à hidrodinâmica de reatores de leito de recheio através de análises de Distribuição de Tempos de Residência (DTR), que é uma ferramenta clássica usada nos estudos de desempenho de reatores químicos não ideais ou circuitos industriais, que consiste num teste entrada-saída onde a entrada mais usada é um impulso ou um degrau (NAUMAN e BUFFHAM, 1983; ANDRADE LIMA e HODOUIN, 2005; ILLIUTA *et al.*, 1998). A magnitude da dispersão axial ( $D_{ax}$ ) dá a extensão da derivação do fluxo de líquido a partir o fluxo ideal pistão (ILLIUTA *et al.*, 1998; TSAMATSOULIS e PAPAYANNAKOS, 1994; FU e TAN, 1996).

Os estudos mostram que a retenção líquida e a dispersão axial podem ser relacionadas à vazão de fluxo através de números como os de Bodenstein ( $Bo_L = u_L d_p D_{ax}^{-1}$ ), Peclet ( $Pe_L = u_L Z D_{ax}^{-1}$ ), Reynolds ( $Re_L = u_L d_p \rho_L \mu_L^{-1}$ ) e eventualmente de Galileo ( $Ga_L = d_p^3 g \rho_L^2 \mu_L^{-2}$ ), em que  $u$  é a velocidade superficial do líquido ( $u_L = Q_L S^{-1}$ ),  $d_p$  o tamanho médio das partículas de sólido,  $\rho_L$  é a densidade do líquido,  $\mu_L$  é a viscosidade do líquido,  $Z$  é o comprimento do leito,  $S$  é a área da seção transversal do leito,  $Q_L$  é a vazão de líquido e  $g$  é a aceleração da gravidade. Estas correlações em geral são válidas de intermediário a alto número de Reynolds ( $1 < Re < 1000$ ) e para partículas não porosas. Dentre as várias correlações desenvolvidas para a dispersão axial e a retenção líquida em reatores de leito gotejante, pode-se descrever algumas que destacam o número de Bodenstein ( $Bo_L$ ) e a saturação total de líquido ( $\beta_t$ ), respectivamente:

$$Bo_L = 2,3 \left( \frac{Re_L^{0,33}}{Ga_L^{0,19}} \right) \quad (\text{CASSANELLO } et al., 1992) \quad (1.12)$$

$$Bo_L = 0,45 \left( \frac{Re_L^2}{Ga_L} \right)^{0,27} \quad (\text{BUFFHAM e RATHOR, 1978}) \quad (1.13)$$

$$\beta_t = 1,505 \left( \frac{Re_L^{0,29}}{Ga_L^{0,32}} \right) d_h^{-0,22} \quad (\text{FU e TAN, 1996}) \quad (1.14)$$

$$\varepsilon \beta_t = (0,0355 + 6,95 \times 10^{-3} \log Q_L \times \sum_i M_i d_{pi}^{-0,656}) \quad (\text{YUSUF, 1984}) \quad (1.15)$$

Levec *et al.* (1986) citaram vários parâmetros hidrodinâmicos em função tanto das condições como do modo de operação de reatores de leito fixo. Como exemplo, observaram que diferentes resultados são obtidos quando as condições de operação são regidas pela variação da vazão de líquido. As diferenças entre avanço e recuo dos ângulos de contato na interface gás-líquido levam à variação nas medições da perda de carga. Este fenômeno é observado devido ao imperfeito molhamento existente no leito (ILIUTA *et al.*, 1999).

Chu e Ng (1989) modelaram o *loop* da histerese em leitos gotejantes em termos do canal de rede de fluxo inclinado. O modelo na zona paralela à histerese de perda de carga tem sido proposto por Wang *et al.* (1994). Maiti *et al.* (2006) têm discutido o efeito do tipo das partículas (porosa ou não porosa), o tamanho das partículas, a operação nas mudanças de fluxo, a adição de agentes de molhamento (surfactantes) e a distribuição de líquido na histerese para o fluxo descendente cocorrente no RLG.

Recentemente, Van Houwelingen *et al.* (2006) obtiveram a distribuição de molhamento de partículas no RLG para diferentes fluxos e condições de pré-molhamento. Mostrou-se que o método de pré-molhamento tem uma grande influência na média de eficiência e distribuição de molhamento, sendo percebida uma diferença de 20% comparando-se os modos de pré-molhamento (LEVEC *et al.*, 1986).

Na indústria, os reatores de leito gotejante, freqüentemente, operam a altas pressões, usando reagente diluído na fase líquida (DUDUKOVIC, 1977). Em tais casos o reagente limitante está presente na fase líquida. Modelos de reatores de leito gotejante líquido-limitado são comumente baseados em modelos de fluxo pistão combinado com fator de efetividade,  $\eta$  (WU *et al.*, 1996):

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = \frac{k\eta}{WHSV} \quad (1.16)$$

A partir de limitações de transferência de massa externa e interna líquido-sólido, a eficiência do leito gotejante também tem que ser compensada por condições hidrodinâmicas não-ideais. A principal delas é a eficiência de molhamento externa ( $f_e$ ) ou fator de molhabilidade, que é incorporado à descrição do fator de efetividade ( $\eta$ ). Mears (1974) sugeriu que a eficiência no reator de leito gotejante é diretamente relacionada à média do fator de molhamento externo por:

$$\eta = \frac{f_e}{\phi} \tanh(\phi) \quad (1.17)$$

Esta relação assume que as partículas no leito gotejante dividem-se em completamente molhadas e completamente secas. A fração de partículas completamente molhadas é igual à metade do fator de molhamento. Dudukovic (1977) declarou que o efeito do incompleto molhamento da partícula seria visto na escala da partícula e propôs a seguinte relação entre molhamento fracional da partícula e a eficiência:

$$\eta = \frac{f_e}{\phi} \tanh\left(\frac{\phi}{f_e}\right) \quad (1.18)$$

em que, o molhamento completo interno é devido à ação da capilaridade. Esta relação pode ser desdobrada para incorporar limitações de transferência de massa externa (WU *et al.*, 1996):

$$\eta = \frac{(f_e / \phi) \tanh(\phi / f_e)}{1 + (\phi / Bi) \tanh(\phi / f_e)} \quad (1.19)$$

As Equações (1.17 e 1.18) representam dois extremos da Distribuição do Molhamento da Partícula (DMP). Nos primeiros estágios de investigação, DMP foi obtido a partir de um método colorimétrico similar ao explorado por Lazzaroni *et al.* (1988) que foi apresentado por Van Houwelingen *et al.* (2006). Para cada partícula, o fator de efetividade segue a Eq. (1.19), mas a o fator global do leito pode ser obtida por:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(f_{e,i} / \phi) \tanh(\phi / f_{e,i})}{1 + (\phi / Bi) \tanh(\phi / f_{e,i})}}{n} \quad (1.20)$$

Van Houwelingen *et al.* (2006) relataram o DMP para diferentes escoamentos de líquido e gás bem como diferentes métodos de pré-molhamento. Dois modelos foram investigados: KAN (pré-molhamento): o leito é pré-molhado através do fluxo de gás com a taxa requerida e o aumento do fluxo de líquido até que o regime de fluxo pulsante seja atingido. O fluxo de líquido é então gradualmente reduzido para a taxa exigida (KAN e GREENFIELD, 1978); LEVEC (pré-molhamento): para garantir que o recheio seja completamente pré-molhado, o leito é inundado com o líquido. Ele é então drenado

até que a retenção líquida residual permaneça depois que o fluxo na taxa necessária for introduzido (LEVEC *et al.*, 1988).

Trabalhos realizados por Julcour-Lebigue *et al.*, 2007 demonstraram que, em estudos de hidrodinâmica convencional e de molhamento em leito gotejante, o fator de molhabilidade precisa ser avaliado a partir de dados DTR, usando um modelo de difusão 1D, com a seguinte fórmula:  $f = (D_{ap,TB} / D_{ap,LF})^{1/2}$ , em que  $D_{ap,TB}$  e  $D_{ap,LF}$  são as difusividades aparentes das partículas medidos, respectivamente, em condições reais de líquido e em regime de molhamento parcial. Esta técnica tem sido experimentalmente realizada com traçador e de forma satisfatória em relação a medições diretas de molhamento parcial obtido por adsorção de corantes (Baussaron *et al.*, 2007a).

Saroha *et al.* 1998 estudaram os efeitos da hidrodinâmica e da cinética intrínseca química em relação às taxas de reação. Perceberam também que no dimensionamento de um reator, o comprimento não pode ser reduzido representativamente para medidas cinéticas obtidas no reator de laboratório. A única dimensão que pode ser reduzida, a princípio, é a largura do reator, mas é necessária atenção com relação a efeitos de parede que começam a ser importantes. Em fluxo descendente no RLG, o líquido tende a mover-se através da parede do reator, que não é cataliticamente ativa. Este excesso de líquido próximo à parede dá origem a uma expansão significativa do tempo de residência do reagente.

Normalmente, em operações do RLG, o consumo de gás deve ser mantido baixo, a fim de limitar o grau em que este circula no líquido. Por outro lado, a partir de experimentos com leitos de microrecheio, a baixas taxas de fluxo de gás, Van Herk *et al.* (2005) mostraram que deslocar o gás e o líquido através da coluna não afeta o tempo de residência do componente de interesse, sendo prudente realizar experimentos cinéticos com menor razão de fluxo de gás-líquido (0,06 - 0,10).

**CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS  
EXPERIMENTAIS E MATERIAIS**

## 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS

Buscando-se a valorização química de carboidratos com origem em biomassas vegetais ou animais foram aplicadas metodologias de desenvolvimento dos processos trifásicos de hidrogenação e oxidação catalíticas da lactose. As etapas preliminares realizadas consistiram no pré-tratamento da matéria-prima soro de queijo, contendo lactose e na preparação de catalisadores de níquel (Ni/C) e de paládio (Pd/SiO<sub>2</sub> e Pd-Bi/C), com vistas à aplicação nos processos. As avaliações e seleções dos sistemas catalíticos recorreram às reações de hidrogenação e oxidação da lactose. Os processamentos operaram com soluções oriundas do soro queijo. Em uma segunda etapa, experimentos trifásicos foram realizados em reatores de leito de lama sob operações em batelada. Os dados previamente obtidos serviram para confirmar as quantificações de parâmetros cinéticos, prevendo-se as operações de hidrogenação e oxidação da lactose em reator de leito fixo com escoamento do tipo gotejante.

Em uma terceira etapa foram elaboradas modelagens e simulações dos perfis estacionários e isotérmicos de reagentes e produtos, referentes às operações em reator contínuo de leito gotejante. A etapa final compreendeu as operações do reator trifásico de leito fixo, processando-se as reações catalíticas de hidrogenação e a oxidação do soro de queijo tratado, com teores de lactose de 0,04 – 0,06 mol.L<sup>-1</sup>. As operações de hidrogenação foram realizadas em temperaturas de 373 K a 433 K e pressão de hidrogênio de 10 bar, enquanto as de oxidação variaram de 323 K a 343 K, pressão de oxigênio de 8 bar, pH controlado entre 8 – 9, mantendo-se fixas as vazões de gás e líquido, para cada caso.

### 2.1 – PRÉ-TRATAMENTO DO SORO DE QUEIJO

O soro de queijo foi utilizado como matéria-prima biomássica de origem animal escolhida como fonte de sacarídeos para o processamento das operações via reações de hidrogenação e oxidação. O soro de queijo, além da lactose, contém outros elementos como proteínas, sais, cinzas, gorduras, aminoácidos, entre outros, que torna necessária a aplicação de metodologias de pré-tratamento. Foram utilizados o tratamento térmico, a dessalinização, por troca iônica e o processo adsortivo para a remoção dos constituintes do soro, contaminantes da lactose.

O soro de queijo fornecido pela Nutrir Alimentos S/A (Fábrica de Laticínios Natural da Vaca), proveniente da produção do queijo coalho ou da ricota foi coletado na fábrica a uma temperatura de aproximadamente 353K e imediatamente armazenado em um recipiente esterilizado e encaminhado à refrigeração numa faixa de temperatura entre 273 K e 277 K. Nestas condições puderam ser preservadas as condições estruturais do soro e também quantidade de lactose, evitando-se a sua degradação por bactérias, o que ocasionaria a formação de ácido lático, indicador de contaminações microbiológicas e químicas da degradação do açúcar (VENTURINI *et al.*, 2007).

Amostras do soro de queijo foram conduzidas a análises físico-químicas para se observar a sua composição no momento da chegada ao laboratório, imediatamente antes do processamento reativo e após o processamento.

#### 2.1.1 - Testes de eficiência dos tratamentos do soro

Após a coleta do soro, filtrou-se em tecido de algodão grosso, pois ao filtrar em papel de filtração média, esse rapidamente ficava entupido; mediu-se o pH, a condutividade e a concentração de lactose; foram separados quatro erlenmeyers de 0,50 L, e em cada um deles colocou-se 0,25 L de soro de queijo na temperatura ambiente (298 – 303 K). O conteúdo dos erlenmeyers antes e pós-tratamento foi utilizado para análises de umidade, substâncias voláteis, cinzas, proteínas, lipídios e carboidratos, seguindo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz e realizadas no Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos do Departamento de Nutrição da UFPE. Os parâmetros pH, condutividade elétrica e teor de lactose foram determinados no Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

Foram desenvolvidos três cronogramas de tratamento para o soro de queijo, como destacados a seguir.

##### Tratamento 1

Nesse tratamento ocorrem etapas de tratamento térmico seguido por adsorção com carvão ativado e dessalinização em colunas de troca iônica, conforme explicitado a seguir.

- *tratamento térmico do soro*: aqueceu-se o soro sob agitação (agitador magnético e bastão ou reator de mistura com agitador mecânico) até 358 K, adicionou-se 0,04% de

ácido acético glacial (finalidade de reduzir a quantidade de bactérias e diminuir a quantidade de proteínas); após o início da floculação, interrompeu-se a agitação e o aquecimento e esperou-se que as proteínas, principalmente a caseína, fossem separadas do líquido em forma de flocos; após arrefecimento, filtrou-se, mediu-se o pH, a condutividade e a concentração de lactose;

- *adsorção com carvão ativado granulado (1% m/v)*: submeteu-se o soro à agitação de 200 rpm por 0,50 h (30 min) em temperatura de 298 K (finalidade de remover impurezas e proteínas); filtrou-se ; mediu-se o pH, a condutividade e a concentração de lactose;

- *dessalinização em colunas de troca iônica*: passou-se o soro na coluna catiônica e depois na aniónica (finalidade de remoção de sais minerais); filtrou-se, mediu-se o pH, a condutividade e a concentração de lactose;

### Tratamento 2

Esse tratamento envolve as etapas de adsorção com carvão ativado e dessalinização em colunas de troca iônica, conforme descrição acima.

### Tratamento 3

Nesse tratamento estão envolvidas as etapas de tratamento térmico e dessalinização em colunas de troca iônica, conforme descrição acima.

Ao final dos Tratamentos 1, 2 e 3 foram utilizados 0,25 L de soro tratado para realizar a medição dos teores de proteínas, lactose e sais minerais.

Todos os tratamentos foram indicados com a finalidade de remoção de proteínas, sais e contaminantes do soro (gorduras, poeira, grumos, cinzas, etc..). Para fins de seleção, fez-se uma comparação entre eles, indicando àquele mais adequado ao estado atual do soro, uma vez que, a cada coleta, houve uma variação das propriedades físico-químicas inerentes ao soro.

O Tratamento 1 foi indicado para a remoção de grande parte das proteínas presentes no soro, principalmente da fabricação de queijo coalho. Na segunda etapa (adsorção com carvão) removeu-se impurezas e parte das proteínas ainda contidas no soro, seguida de dessalinização que se fez necessária devido à elevada quantidade de sais presentes no soro.

O Tratamento 2 foi indicado principalmente ao soro proveniente da produção do queijo ricota, que por ter passado pelo tratamento térmico, na fábrica, dispensou essa primeira etapa; Então ele também foi utilizado quando o soro apresentou um teor de proteínas entre médio e baixo. A adsorção foi realizada para remover impurezas e parte das proteínas restantes e a dessalinização para a remoção de sais.

O Tratamento 3 foi comparável ao Tratamento 1, em relação à eficiência da adsorção com carvão, na remoção de proteínas e na perda de lactose.

A dessalinização foi necessária, pois, tanto o soro da ricota quanto o de coalho possuíam elevado teor de sais que prejudicariam a atividade do catalisador nas reações posteriores. Contudo, dentre esses, o tratamento mais adequado à condição atual do soro, se de ricota ou de coalho ou com maior ou menor teor de proteínas, foi o escolhido para ser realizado no soro a ser utilizado para os processamentos via reações de hidrogenação e oxidação.

No caso das reações em reator de leito fixo (contínuo), devido à necessidade de maiores quantidades de soro tratado, foram realizadas algumas alterações nos equipamentos utilizados para o tratamento, a saber: tratamento térmico e de adsorção em reator de mistura encamisado, munido de agitador mecânico e equipamento de banho ultratermostático, adequados para tratamento de maiores volumes de soro.

#### 2.1.2 - Metodologia para dessalinização e regeneração das colunas de troca iônica

A dessalinização ocorreu em colunas de troca catiônica e aniônica respectivamente. Para a preparação das colunas foram utilizados tubos de PVC com diâmetro de 0,05 m e comprimento de 0,50 m, cada uma. Nas extremidades do tubo foram colocadas conexões rosqueadas, de mesmo material e conexões em polietileno de 1/4" para o encaixe das mangueiras. Dentro das colunas, nas entradas e saídas foram colocados pedaços de espuma para evitar o arraste das resinas.

Na coluna catiônica foram colocados 500 g de resina catiônica (SST-60) e na coluna aniônica, 500 g de resina aniônica (A133S), ambas produzidas pela Purolite.

Inicialmente, o soro (2L) foi colocado em garrafas PET para alimentação da coluna catiônica em fluxo descendente, por bomba peristáltica, numa vazão de 1,80 L.h<sup>-1</sup> (30 mL.min<sup>-1</sup>) e a condutividade podia ser medida após a saída de 1L de efluente desta coluna. Em seguida, o soro foi passado na coluna aniônica para, ao final,

medir-se a condutividade. Esse procedimento foi repetido para a remoção dos sais presentes no soro.

O processamento de regeneração das colunas ocorreu após o seu uso por várias vezes (cerca de 10 L). Tal procedimento foi adotado quando a condutividade do soro não estava mais reduzindo. Percebeu-se um odor característico de soro acumulado nas colunas, então se fez uma pré-lavagem das mesmas com água destilada morna, bombeada por bomba peristáltica, até a remoção de impurezas e odores. Em seguida, fez-se a regeneração das colunas.

Para a regeneração, a coluna catiônica foi submetida a fluxo descendente de 1L de solução, com 8% de HCl, injetado por bomba peristáltica, por aproximadamente 0,50 h. Na coluna aniônica, usou-se fluxo descendente de 1L de solução contendo 4% de NaOH, também por aproximadamente 0,50 h. Após a regeneração, as colunas foram lavadas novamente com água milli-Q (5 L), cada uma, até remoção do excesso do ácido e da base, respectivamente, e também para obter a estabilização da condutividade. Os equipamentos e materiais utilizados no tratamento do soro estão listados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - Equipamentos utilizados no pré-tratamento do soro.

Equipamento – finalidade	Fabricante
Medidor de pH	Procyon ph-meter, modelo 310
Medidor de condutividade elétrica	Mettler Toledo, MC226
Agitador/aquecedor magnético	Fisatom, 713D
Reator de vidro (1L ou 3L)	FGG
Banho ultratermostático	Novatécnica, CT 281
Bomba peristáltica	Heidolph, PDS002

## 2.2 - METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Dentre os catalisadores de níquel e paládio suportados em carvão ativado ou sílica preparados para os processamentos de hidrogenação e oxidação da lactose foram selecionados o catalisador de Ni/C para os processos de hidrogenação e dois catalisadores de Pd/SiO<sub>2</sub> e Pd-Bi/C para o processo de oxidação da lactose. O Ni/C foi escolhido por ser um catalisador de baixo custo e eficiente para as reações de hidrogenação. Este sistema tem mostrado boas atividade, seletividade e durabilidade no processamento de sacarídeos via hidrogenação. Os catalisadores de Pd/SiO<sub>2</sub> e Pd-Bi/C são indicados por possuírem atividade, eficiência e durabilidade para as reações de oxidação. As metodologias de preparação para esses catalisadores variaram de acordo com os sais selecionados, as propriedades físico-químicas tanto dos metais quanto dos suportes e principalmente segundo a aplicabilidade de cada um deles nas respectivas reações.

### 2.2.1 – Catalisador de níquel para as reações de hidrogenação da lactose

Preparou-se o catalisador de níquel suportado em carvão ativado, escolhido para as reações de hidrogenação da lactose, de acordo com as etapas de preparação descritas a seguir: pré-tratamento do suporte, impregnação via úmida do metal ao suporte com excesso de solvente, secagem, calcinação e redução do catalisador.

O carvão ativado fornecido pela Carbomafra S. A. do tipo granulado, referência C<sub>141S</sub> de dimensões na faixa de 3,50 mm a 8,00 mm, foi previamente classificado, através de peneiramento, utilizando a série *ASTM*. Foram selecionadas partículas de diâmetro médio de 4,76 mm. Este material foi lavado com água destilada morna durante 6 h para remoção de pó e impurezas provenientes da produção. Parte do carvão foi reduzida à granulometria na faixa de 74 µm a 106 µm para uso nos testes catalíticos em reator descontínuo de leito de lama.

A solução precursora utilizada para a impregnação do suporte foi preparada com nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), com o objetivo de se obter uma composição aproximada de 15% do metal no suporte catalítico; para isso, foram pesadas em balança analítica as quantidades de massa de carvão e de nitrato de níquel e medido em proveta o volume de água destilada, nas proporções necessárias. O processo ocorreu em mesa agitadora (incubadora de bancada - *Shaker*) com agitação orbital, nas

condições de temperatura ambiente e agitação contínua de 200 rpm durante 48 h, à temperatura ambiente (303 K). Após isso, a mistura foi submetida a uma secagem lenta a 333 K – 353 K até redução do excesso de solvente e em seguida a uma secagem em estufa por 24 h, à temperatura de 373 K. Em seguida, o material foi calcinado em reator de aço inoxidável, aquecido em forno termicamente isolado, a 773 K, em presença de argônio, na vazão de  $0,075 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , durante um período de 5 h, com rampa de aquecimento de  $10 \text{ K.min}^{-1}$ . Depois de calcinado, o catalisador foi reduzido em presença de hidrogênio a 673 K e vazão de  $0,075 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , por um período de 4 h.

Para as operações em leito de lama utilizou-se catalisador de Ni/C fresco, enquanto que o catalisador para as operações em leito gotejante foi reutilizado. Para isso, o mesmo foi lavado, seco em estufa (333 K) por 24 a 30 h e depois de reduzido em atmosfera de  $\text{H}_2$ , mantido em recipiente de plástico preto e vedado até a próxima utilização.

### 2.2.2 – Catalisadores de paládio para reações de oxidação da lactose

Foram preparados dois catalisadores para testes com reações de oxidação: Pd/SiO<sub>2</sub> e Pd-Bi/C. O suporte de sílica foi fornecido pela Universidade Federal do Ceará, proveniente da Petrobras e o carvão ativado pela Carbomafra. O cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ) foi utilizado como sal precursor para ambos os catalisadores, sendo pesado em balança analítica para atingir uma concentração suficiente entre 0,50 e 1,00% em massa do metal sobre a superfície do suporte. Sabendo que o cloreto de paládio não é solúvel em água, realizou-se um pré-tratamento para dissolvê-lo, de acordo com a seguinte marcha: para cada 3 g de  $\text{PdCl}_2$  adicionou-se 0,06 L de água régia, aquecendo em banho-maria, para dissolver o sal, deixado secar e esfriar; retomou-se com 0,005 L de HCl concentrado, aquecendo moderadamente (333 K) em banho-maria, para solubilizar; deixando esfriar; adicionou-se lentamente 0,125 L de água destilada, previamente aquecida (353 K), levou-se até ebulação e a solução final apresentou-se límpida na cor ocre escuro (cloreto de paládio II).

No primeiro catalisador (Pd/SiO<sub>2</sub>), que foi utilizado apenas nos testes catalíticos, essa solução foi misturada lentamente com a sílica sob agitação, com agitador e bastão magnéticos, e em seguida a mistura foi mantida sob agitação por 24 h a temperatura ambiente. O material foi seco lentamente a 333 K e depois em estufa a 373 K por 15 h. O material impregnado e seco foi reduzido em atmosfera de hidrogênio na vazão de

0,075 L.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, temperatura de 533 K, com rampa de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup>, por 3 h.

Na preparação do catalisador de Pd-Bi/C, usado nos testes catalíticos, na determinação da cinética e também nos processos contínuos, utilizou-se o suporte fornecido pela Carbomafra e os sais cloreto de paládio e nitrato de bismuto básico (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Foi realizada a mesma solubilização do cloreto de paládio e a impregnação do suporte, para se obter teor de 0,50% do metal. Utilizou-se um rota-evaporador por 6 h a 333 K sob agitação de 120 rpm com redução do volume de solvente e então elevou-se a temperatura a 353 K, até secura. O material foi seco em estufa a 373 K por 24 h e depois reduzido em presença de hidrogênio na vazão de 0,075 L.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, temperatura de 533 K, com rampa de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup>, por 3 h.

Na seqüência, realizou-se nova impregnação desse material (Pd/C), utilizando-se o nitrato de bismuto básico, previamente dissolvido pela mesma metodologia usada para o cloreto de paládio, nas devidas proporções para se obter uma concentração de 1,00% do segundo metal. O catalisador contendo o paládio foi previamente umedecido com água destilada antes de receber a solução de nitrato de bismuto. A impregnação ocorreu também em rota-evaporador nas mesmas condições anteriores. O material seco e agora impregnado com paládio e bismuto foi calcinado em argônio a 0,075 L.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, a 773 K, com rampa de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup>, por 5 h. Depois foi reduzido em atmosfera de hidrogênio na mesma vazão, a 533 K, com mesma rampa por 3 h. Para a realização dos testes catalíticos esse material foi reduzido à granulometria entre 74 µm e 106 µm.

Para as operações em leito de lama os catalisadores de oxidação, utilizou-se tanto Pd/SiO<sub>2</sub> quanto Pd-Bi/C frescos, respectivamente. Entretanto, para as operações em leito gotejante, o catalisador de Pd-Bi/C foi lavado, seco, reduzido em atmosfera de H<sub>2</sub> e mantido em embalagem preta e vedada até a próxima utilização.

As Tabelas 2.2 e 2.3 apresentam os equipamentos e os reagentes, respectivamente, utilizados na preparação dos catalisadores de níquel e de paládio e bismuto.

TABELA 2.2 – Equipamentos utilizados na preparação dos catalisadores de níquel e de paládio e bismuto.

Equipamento – finalidade	Fabricante – modelo
Balança analítica	Scientech, AS80
Incubadora de bancada – Shaker	Marconi, modelo MA420
Estufa	Cienlab com recirculação de ar
Forno	Lindberg BlueM
Agitador/bastão magnético	Fisatom
Rota evaporador	Heidolph, Laborota 4000-OB
Reator de aço inoxidável	Fabricação Particular

TABELA 2.3 – Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores de níquel e de paládio e bismuto.

Reagentes	Fornecedor/fabricante	Pureza (%)
Argônio	Linde gás	99,99
Hidrogênio	Linde gás	99,99
Carvão ativado	Carbomafra S/A	-
Nitrato de níquel hexahidratado P.A.	Vetec química Ltda	97,00
Nitrato de bismuto básico P.A.	Merck	79,00
Cloreto de paládio P.A.	Nuclear S/A	60,00
Ácido clorídrico P.A.	Vetec Química Ltda	37,00
Ácido nítrico P.A.	Vetec Química Ltda	65,00

## 2.3 - AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES DOS CATALISADORES

Os catalisadores preparados foram avaliados em reator de leito de lama para a quantificação de suas atividades e a consideração dos efeitos cinético-operacionais nos processos de hidrogenação e oxidação. Avaliaram-se os efeitos da temperatura e do tempo de reação, nos quais foram utilizadas cargas de soluções de lactose monohidratada comercial e cargas de soro de queijo pré-tratado.

### 2.3.1 - Processo descontínuo de hidrogenação da lactose

A avaliação do processo catalítico envolvendo as reações de hidrogenação da lactose, utilizando catalisador de Ni/C foram realizadas em reator de leito de lama de volume total 1L (Figura 2.1), operando em batelada para as fases sólida e líquida e de forma semi-contínua para a fase gasosa. A operação do sistema reacional foi iniciada com a introdução do hidrogênio através de uma válvula de entrada de gases no topo do reator, mantendo-se a pressão no seu interior constante via transdutor e com uma válvula de amostragem. O sistema foi então aquecido eletricamente segundo um programador controlador de temperatura do tipo PID, cujos sensores indicadores eram termopares imersos no reator. Ao ultrapassar a temperatura programada, a válvula solenóide era acionada, inserindo água fria nas serpentinhas, de modo a manter o sistema isotérmico.



FIGURA 2.1 – Reator descontínuo de leito de lama (PARR 4531) (direita) e controlador de temperatura do tipo PID (PARR 4843) (esquerda).

As avaliações com lactose pura numa concentração entre 0,08 – 0,15 mol.L<sup>-1</sup> foram realizadas em regime descontínuo, com concentração de catalisador de Ni/C de 20% ( $m_{cat}/m_{LAC}$ ) em relação à lactose, iniciadas com a injeção de gás hidrogênio, gradativamente, aquecimento de 373 - 423 K e agitação de 550 rpm. Após atingida a temperatura do processo, dentre 373 K, 403 K e 423 K para cada reação, ajustou-se a pressão para 24 bar e nesse momento foi coletada a primeira amostra. A partir de então, a cada 0,50 h, foi retirada nova amostra do meio reacional para a posterior análise até um tempo total de reação de 3 ou 4 horas.

No caso do soro, devido a suas características físico-químicas, foi necessário adaptar as condições de operação utilizadas para a hidrogenação da lactose, a fim de evitar efeitos como espuma, elevação da pressão dentro do reator e impossibilidade de retirada de amostras. Por sua vez, com o soro tratado tendo uma concentração de lactose entre 0,04 – 0,06 mol.L<sup>-1</sup>, utilizou-se uma concentração de catalisador de Ni/C de 56% ( $m_{cat}/m_{LAC}$ ) em relação a lactose, nas temperaturas de 403 K, 423 K e 433 K, pressão de hidrogênio de 24 bar, agitação de 360 rpm, considerando o pH do soro entre 5,20 e 5,56 e condutividade elétrica medida entre 1,94 e 3,45 mS.cm<sup>-1</sup>.

As quantificações dos produtos e reagentes das amostras do meio reacional coletadas (após filtradas e diluídas nas proporções de 1:10 com água milli-Q) foram

realizadas por análise em CLAE. Considerando os sistemas trifásicos de hidrogenação e oxidação em reator de batelada, ao final de cada operação, fez-se necessário separar o catalisador da solução, por meio de filtração a vácuo com papel quantitativo; o material catalítico foi lavado com água quente por várias vezes para ser retirado o excesso de açúcar, seco em estufa por 24 – 30 h e reduzido para que antes de ser reutilizado posteriormente.

### 2.3.2 - Processo descontínuo de oxidação da lactose

Os testes catalíticos que precederam à cinética de oxidação da lactose pura foram realizados em reator de vidro (1L), apresentado na Figura 2.2, utilizando-se a solução de lactose pura ( $0,04 - 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e o catalisador de Pd-Bi/C numa concentração de 6,70% ( $m_{\text{cat}}/m_{\text{LAC}}$ ). Iniciando-se o aquecimento, o oxigênio foi borbulhado no reator, por meio de um difusor, a uma vazão de  $13,20 - 15,00 \text{ L.h}^{-1}$  sob pressão atmosférica. A agitação do sistema foi ajustada para 700 rpm, aproximadamente, e a temperatura ajustada para 323 K, 333 K ou 343 K, em cada processo. A solução de NaOH (0,5 M) foi adicionada durante a reação, desde o início e após cada tomada de amostra, através de uma pipeta, a fim de se manter o pH reacional entre 8 - 9. Após estabelecido o equilíbrio do sistema, em torno de 0,33 h, mantidos os parâmetros temperatura, pH e agitação nas condições estabelecidas para a operação, iniciaram-se as tomadas de amostra. Mediú-se então o pH de cada amostra, filtrou-se e diluiu-se, na razão de 1:10, para a posterior análise. Enfim, a cada 0,50 h foi retirada nova amostra até um total de 3 h de reação.

Apenas como teste catalítico, foi realizado o processamento do soro de queijo, com concentração de lactose entre  $0,08$  e  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  e catalisador de Pd/SiO<sub>2</sub> numa concentração de 7,00 % ( $m_{\text{cat}}/m_{\text{LAC}}$ ), utilizando-se as mesmas condições de temperatura, pressão, agitação, vazão de gás e pH relacionados à lactose.

O aquecimento do sistema foi feito por meio de uma camisa através do bombeamento de água destilada num banho ultratermostático, acoplado ao reator. O valor da temperatura foi medido por termopar inserido no reator; a vazão de gás foi medida por um rotâmetro; a agitação mantida por agitador mecânico acoplado ao reator e o pH das amostras medido por medidor de pH (*off-line*).



FIGURA 2.2 – Reator de mistura encamisado (direita) para reações de oxidação e banho ultratermostático (esquerda).

As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam, respectivamente, os equipamentos e materiais reagentes utilizados nas operações dos processos de hidrogenação e oxidação em batelada.

TABELA 2.4 - Equipamentos utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em batelada.

Equipamento – finalidade	Fabricante – modelo
Reator de leito de lama	Parr, modelo 4531
Controlador (do reator de leito de lama)	Parr, modelo 4843
Reator de vidro (1L)	FGG
Rotâmetro de gás	Rheotest Haake, GMBH LD-L
Banho ultratermostático	Cienlab
Medidor de pH	Procyon, modelo 310

TABELA 2.5 - Reagentes utilizados nas reações de hidrogenação e oxidação em batelada.

Reagentes	Fornecedor/fabricante	Pureza (%)
Hidrogênio	Linde Gás	99,99
Oxigênio	Linde Gás	99,95
Hidróxido de sódio P.A.	Vetec Química	97,00

## 2.4 - PROCESSOS REACIONAIS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Tendo sido estabelecidas as condições operacionais dos processos de hidrogenação e oxidação da lactose, em batelada, foram selecionadas as condições correspondentes para se operar os processos sob regimes contínuos em leito gotejante. Este procedimento fez parte do escalonamento do processo que foi apresentado como uma opção para o aumento da produção de polióis e ácidos orgânicos.

### 2.4.1 – Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante

As operações dos processos contínuos se iniciaram pela colocação do catalisador de Ni/C no reator de inox, encamisado, formando um leito fixo de 0,80 m, com massa aproximada de 750 g. As operações ocorreram com o aquecimento gradual do sistema até se atingir a temperatura de operação (373 K). O gás ( $N_2$ ) foi introduzido gradativamente no reator e simultaneamente no pulmão (aliviador de pressão), para se efetuar uma purga do sistema. Em seguida, este gás foi substituído por  $H_2$  sob uma vazão inicial de  $50\text{ L.h}^{-1}$  até se atingir a pressão de operação (10 bar). A solução de lactose, com concentração entre  $0,08 - 0,14\text{ mol.L}^{-1}$  foi colocada em recipiente de 30L, de onde foi bombeada até o reator, a uma vazão de  $2\text{ L.h}^{-1}$ . O reator foi sendo preenchido gradativamente fases, por 1h até atingir o estado estacionário, através do distribuidor gás-líquido constituído de uma placa de aço composta de 13 orifícios de diâmetro interno de 2,00 mm para passagem do líquido e 6 tubos de mesmo diâmetro com 20,00 mm de altura para passagem do gás. A partir desse momento iniciou-se a tomada de amostras ao longo do reator, em que, de cada uma das cinco válvulas solenóides foram retiradas amostras simultaneamente. Fez-se assim, um perfil de concentração ao longo do reator. Esse procedimento foi repetido para a confirmação do perfil estacionário, nestas condições. Na seqüência, a vazão do gás foi alterada para 100

L.h<sup>-1</sup> e após um intervalo de 0,50 h, atingindo-se o novo estado estacionário, fizeram-se novamente as tomadas de amostras. Em seguida, nas temperaturas de 403 K e 423 K foram repetidos todos os procedimentos.

Nas operações com o soro de queijo, as condições utilizadas no processo foram as seguintes: concentração de lactose (0,04 – 0,06 mol.L<sup>-1</sup>) e temperatura (403 K, 423 K e 433 K), sendo mantidas as demais condições praticadas.

#### 2.4.2 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante

As operações de oxidação da lactose e do soro de queijo adotaram os seguintes parâmetros: concentração de lactose entre 0,04 – 0,06 mol.L<sup>-1</sup>, quantidade de catalisador de Pd-Bi/C de 750 g, formando leito de 0,80 m, temperaturas de 323K, 333K e 343K. Para manter o pH da solução de lactose ou soro entre 8 – 9 foi adicionada uma solução de NaOH (0,5M), no início da operação. A pressão de oxigênio utilizada para os experimentos foi de 8 bar, considerando que para o escoamento em regime gotejante era necessária a aplicação de pressão. As vazões de gás foram de 25 e 50 L.h<sup>-1</sup> e a vazão do líquido era mantida a 2 L.h<sup>-1</sup>.

As amostras coletadas foram filtradas e diluídas nas proporções de 1:10 com água milli-Q e analisadas em CLAE.

Nas operações dos processos contínuos foram atingidos estados estacionários recorrendo-se à utilização de um tanque de nível gás-líquido localizado na saída do reator. Uma válvula solenóide permitia a liberação do escoamento automático do excesso de líquido no momento em que este alcançava a metade do volume do tanque. Por outro lado, o gás era liberado a partir de uma válvula, do tipo agulha, localizada na tampa deste tanque.

O controle de temperatura foi feito por termopares acoplados em três pontos fixos ao longo do reator. A pressão foi medida por transdutor de pressão e manômetros instalados na tampa do tanque, no topo do reator e no topo do pulmão, respectivamente.

O aquecimento da camisa do reator foi realizado por óleo de silicone, alimentado através de um banho termostático. O controle da vazão de gás foi efetuado por fluxímetro mássico que fornece os valores de vazões volumétricas sob ajuste de vazões mássicas, posicionado antes da entrada do reator e também por leitura em rotâmetro na

saída do tanque. A medição da vazão de líquido foi feita por fluxímetro instalado antes da bomba pulsante.

Todo o sistema foi automatizado, incluindo, válvulas de amostragem, termopares, medidores de fluxo de gás e sensor de nível ligados à interface *ADAM-4000 Utility*. Medidas de pressão, temperatura, vazão, abertura e fechamento de válvulas foram monitoradas *on-line* via computador.

As Figuras 2.3 e 2.4 ilustram a montagem do sistema e uma imagem do reator de leito gotejante. As Tabelas 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10 apresentam os equipamentos utilizados nos ensaios, os reagentes, as propriedades das fases fluidas, as condições operacionais das fases e as características do reator e do catalisador, consideradas para as reações de hidrogenação e oxidação. Estas foram inseridas nos cálculos da manutenção do regime de escoamento gotejante, respectivamente.

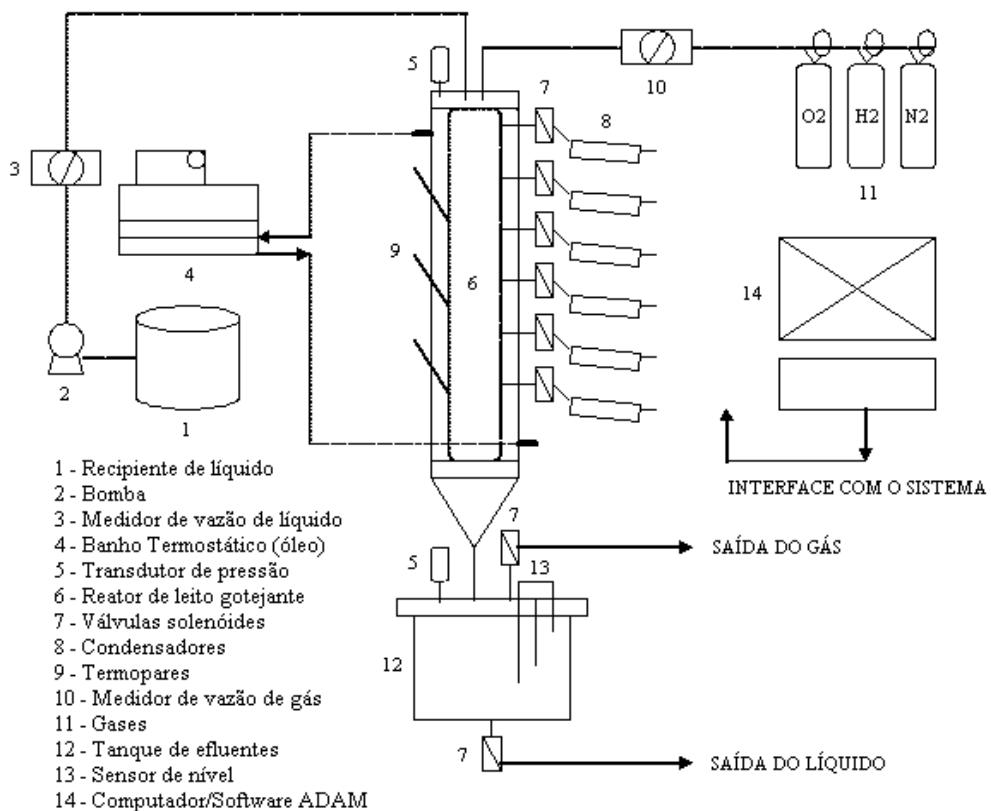


FIGURA 2.3 – Esquema da unidade de processamentos contínuos dos processos de hidrogenação e oxidação. Reator de leito gotejante e acessórios.



FIGURA 2.4 – Unidade de processamento catalítico contínuo em reator de leito gotejante.

TABELA 2.6 - Equipamentos utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em regime contínuo.

Equipamento – finalidade	Fabricante – modelo
Reator de leito gotejante	Fabricação particular
Transdutor	Gefran
Rotâmetro de gás	Rheotest Haake, GMBH Ld-L
Fluxímetro de gás	Brooks instrument, model 5850S
Interface do fluxímetro de gás	Brooks instrument, model 0152
Fluxímetro de líquido	McMillan Co., modelo 114
Manômetros	Willy
Válvulas solenóides	Danfoss, EV210B
Banho ultratermostático	Brookfield,TC-5002
Bomba de diafragma	Sera – Netzsch do Brasil, modelo C4081

TABELA 2.7 - Reagentes utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em leito gotejante.

Reagentes	Fornecedor/fabricante	Pureza (%)
Lactose monohidratada P.A.	Vetec Química	-
Soro de queijo	Nutrir Alimentos S/A	-
Nitrogênio	Linde Gás	99,99
Hidrogênio	Linde Gás	99,99
Oxigênio	Linde Gás	99,95
Hidróxido de sódio P.A.	Vetec química	97,00

TABELA 2.8 – Propriedades dos fluidos utilizados nas operações de hidrogenação e oxidação em leito gotejante.

Propriedades dos fluidos	Valores	T (K); P (bar)
Densidade do hidrogênio*	0,09 kg.m <sup>-3</sup>	273; 1
Densidade do oxigênio*	1,43 kg.m <sup>-3</sup>	293; 1
Densidade do ar*	1,18 kg.m <sup>-3</sup>	298; 1
Densidade da lactose monohidratada (solução)**	998,70 kg.m <sup>-3</sup>	298; 1
Densidade do soro de queijo**	999,65 kg.m <sup>-3</sup>	298; 1
Densidade da água**	997,05 kg.m <sup>-3</sup>	298; 1
Tensão superficial da lactose monohidratada (solução)***	54,67 x 10 <sup>-3</sup> N.m <sup>-1</sup>	298; 1
Tensão superficial do soro de queijo***	37,75 x 10 <sup>-3</sup> N.m <sup>-1</sup>	298; 1
Tensão superficial da água***	72,79 x 10 <sup>-3</sup> N.m <sup>-1</sup>	298; 1
Viscosidade dinâmica da lactose monohidratada (solução)****	43,78 x 10 <sup>-3</sup> Pa.s	298; 1
Viscosidade dinâmica do soro de queijo****	43,39 x 10 <sup>-3</sup> Pa.s	298; 1

\*WELTY *et al.*, 2001.

\*\*Medidos no Laboratório de Processos Catalíticos – LPC – Departamento de Eng. Química - UFPE.

\*\*\*Medidos no Laboratório do Grupo de Tecnologia Mineral do Departamento de Eng. de Minas – UFPE. Realizada em Tensiômetro/Goneômetro Sigma 70, Sistem Unit.

\*\*\*\*Medidos no Laboratório do Grupo de Tecnologia Mineral do Departamento de Eng. de Minas – UFPE. Realizada em Programmable Rheometer, Brookfield, model DV-III.

TABELA 2.9 – Características do reator de leito gotejante e estimativas do leito.

Propriedades do reator e do leito	Valores
Diâmetro interno do reator	$4,20 \times 10^{-2}$ m
Área transversal do reator	$1,39 \times 10^{-3}$ m <sup>2</sup>
Diâmetro médio da partícula	$4,76 \times 10^{-3}$ m
Porosidade externa	0,47
Porosidade interna	0,33
Comprimento do leito	0,80 m
Densidade do leito	1035,91 kg.m <sup>-3</sup>

TABELA 2.10 – Condições operacionais de escoamento dos fluidos nas operações de hidrogenação e oxidação em reator de leito gotejante.

Hidrogenação da lactose e do soro de queijo	
Vazão de líquido	$4,17 \times 10^{-7}$ a $5,56 \times 10^{-7}$ m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
Velocidade superficial do líquido	$6,42 \times 10^{-4}$ a $8,57 \times 10^{-4}$ m.s <sup>-1</sup>
Vazão do gás	$1,39 \times 10^{-5}$ a $2,78 \times 10^{-5}$ m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
Velocidade superficial do gás	$2,14 \times 10^{-2}$ a $4,28 \times 10^{-2}$ m.s <sup>-1</sup>

Oxidação da lactose e do soro de queijo	
Vazão de líquido	$4,17 \times 10^{-7}$ a $5,56 \times 10^{-7}$ m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
Velocidade superficial do líquido	$6,42 \times 10^{-4}$ a $8,57 \times 10^{-4}$ m.s <sup>-1</sup>
Vazão do gás	$6,94 \times 10^{-6}$ a $1,39 \times 10^{-5}$ m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
Velocidade superficial do gás	$1,44 \times 10^{-3}$ a $2,14 \times 10^{-2}$ m.s <sup>-1</sup>

## 2.5 – IDENTIFICAÇÃO DOS REAGENTES E PRODUTOS DE REAÇÃO POR MEIO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

A identificação e quantificação dos reagentes e produtos de reação referentes a hidrogenação e oxidação da lactose e do soro de queijo foram feitas em cromatografia líquida (CLAE), com uso de dois tipos de cromatógrafos: o primeiro, Varian Prostar que foi acoplado a uma interface com detector de índice de refração, uma coluna Aminex HPX-87 P, adequada para leitura de carboidratos, aquecida a 353 K, usando uma fase móvel de água milli-Q sob  $0,036 \text{ L.h}^{-1}$  ( $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ ), tendo a pressão controlada por bomba de alta pressão. O segundo, também Varian Prostar foi acoplado a uma interface com uma lâmpada de UV/VIS, uma coluna Aminex HPX-87 H, adequada para leitura de ácidos orgânicos, à temperatura ambiente (303 K), usando uma fase móvel de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5mM) sob  $0,036 \text{ L.h}^{-1}$ , numa faixa de comprimento de onda de 220 nm.

Confirmaram-se os produtos obtidos nas operações de oxidação da lactose, formando-se ácidos orgânicos de difícil resolução. Operou-se analiticamente com dois cromatógrafos em paralelo, onde a mesma amostra foi injetada em cada um deles, para se efetuar a leitura de carboidratos e a leitura de ácidos orgânicos, respectivamente.

Nos processos de hidrogenação da lactose do soro foram previstas as presenças dos seguintes compostos nos meios reacionais: lactose, galactose, lactulose e lactitol. Nos processos de oxidação do soro houve previsão das ocorrências dos seguintes compostos: lactose, lactulose, ácido láctico, ácido lactobiônico e outros ácidos.

Foram criadas curvas de calibração (Apêndice A) para os principais compostos, referentes às duas reações, variando-se as concentrações deles nos valores 1, 5, 10, 15 e  $20 \text{ g.L}^{-1}$ . Na Tabela 2.11 estão relacionados os reagentes utilizados como padrões para as análises.

TABELA 2.11 - Reagentes utilizados nas análises de CLAE.

Reagentes	Fornecedor/fabricante	Pureza (%)
Lactose monohidratada P.A.	Vetec Química	-
Galactose	Merck	97,00
Lactulose	Merck	97,00
Lactitol	Purac	99,00
Ácido lactobiônico	Acros Organics	97,00

## 2.6 – METODOLOGIA DAS AVALIAÇÕES DOS COMPORTAMENTOS CINÉTICOS DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO

Os resultados das operações dos processos descontínuos de hidrogenação e oxidação serviram de base para as avaliações dos seus comportamentos cinéticos. As condições operacionais temperatura, concentração de reagente e dos catalisadores, pressão, velocidade de agitação e tempo, foram selecionadas segundo evoluções expressas em termos de concentração *versus* tempo.

As curvas de evoluções temporais foram ajustadas às equações de balanço de massa dos componentes reagentes (lactose pura ou proveniente do soro) e produtos, às quais incluíram as correspondentes expressões das taxas de consumo ou produção. As citadas expressões das taxas de reação foram formuladas segundo propostas de mecanismos de reações catalíticas.

Na resolução dos modelos cinéticos, nos quais estão inseridas as taxas de reações de hidrogenação e oxidação realizadas em leito de lama foi utilizado o método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> Ordem aliado à subrotina do complexo de Box (BOX, 1965) inserida num programa desenvolvido para o Visual Fortran 6.0, tendo como resposta, as constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção, considerando-se erros relativos mínimos entre os valores experimentais e os calculados.

Com relação aos balanços de massa referentes aos processos contínuos em reator de leito gotejante, por se tratar de equações diferenciais não lineares, aplicou-se o método de diferenças finitas para a discretização dos balanços e de suas condições de contorno, recorrendo-se ao método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> Ordem para o cálculo dessas

equações, já munidos dos valores dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio e demais complementares para rodar o programa no Matlab R2007a. Como resposta, obteve-se os valores das concentrações teóricos obtidos ao longo do leito. Estes valores foram comparados com os valores experimentais das concentrações, buscando-se atingir valores mínimos de desvios quadráticos. Este procedimento foi quantificado por uma função objetivo (Equação 2.1), aplicada para as curvas de valores de cada componente do meio reacional de cada processo.

$$F_{ob} = \sum (C_{calculado} - C_{experimental})^2 \quad (2.1)$$

Em resumo, assim procedeu-se:

- cálculo dos valores de inicialização dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio via método diferencial linear;
- resolução dos modelos cinéticos, utilizando o método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> Ordem aliado à subrotina do complexo de Box (BOX, 1965) inserida num programa desenvolvido para o Visual Fortran 6.0;
- cálculos das constantes cinéticas para os modelos contínuos com base nos parâmetros aparentes fornecidos em leito de lama;
- discretização dos balanços de massa e de suas condições de contorno pelo método de diferenças finitas;
- solução dos sistemas de equações diferenciais pelo método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem, com os valores dos parâmetros calculados, em Matlab R2007a;
- comparação e otimização dos parâmetros cinéticos via  $F_{ob}$ , segundo uma subrotina de otimização.

## 2.7 – FÓRMULAS UTILIZADAS PARA OS CÁLCULOS DE CONVERSÃO, RENDIMENTO E SELETIVIDADE

$$X(\%) = \frac{C_{LAC,0} - C_{LAC,F}}{C_{LAC,0}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$R(\%) = \frac{C_{P,F}}{C_{LAC,0}} \times 100 \quad (2.3)$$

$$St(\%) = \frac{C_{P,F}}{C_{LAC,0} - C_{LAC,F}} \times 100 \quad (2.4)$$

nas quais,  $C_{LAC,0}$ ,  $C_{LAC,F}$  e  $C_{P,F}$  são as concentrações inicial e final da lactose e a concentração final do produto.

## **CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS**

### **3 – CARACTERIZAÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS E DOS MATERIAIS CATALÍTICOS**

Resultados das aplicações dos métodos e técnicas aplicadas nas diferentes etapas do desenvolvimento dos processos forneceram propriedades e características do soro de queijo e dos catalisadores preparados e selecionados para os testes e operações de hidrogenação e oxidação. De acordo com o tipo de soro foi necessário aplicar tratamentos térmicos para remoção de proteínas, de dessalinização para remoção de sais em colunas de troca iônica e de adsorção com carvão ativado para remoção de impurezas. Contudo, para certificar-se do teor de lactose e da redução de outros componentes foram feitas análises físico-químicas e de cromatografia líquida. No caso dos catalisadores foi necessário quantificar os teores de metais inseridos nas superfícies dos suportes, identificar suas estruturas cristalinas e estimar suas áreas superficiais e volumes de poro. Para estes fins, foram realizadas análises por adsorção de nitrogênio (BET), Espectroscopia de Absorção Atômica (AA), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS), Fluorescência de Raios-X (FRX) e análise de acidez e basicidade dos carvões.

#### **3.1 – CARACTERÍSTICAS DO SORO DE QUEIJO**

Neste trabalho foram utilizados soros provenientes da fabricação da ricota e do queijo de coalho. Ambos, coletados na Indústria de Laticínios Nutrir Alimentos S/A (Natural da Vaca) a 353 K, colocados em botijões de 20 L esterilizados e imediatamente refrigerados a 273 – 277 K até sua utilização. As identificações físico-químicas destes soros estão especificadas nas Tabelas 3.1.

TABELA 3.1 – Análise físico-química do soro de ricota e do queijo de coalho.

Características	Soro de ricota	Soro de queijo coalho
Umidade e substâncias voláteis - g.(100g) <sup>-1</sup>	94,54	94,34
Cinzas - g.(100g) <sup>-1</sup>	0,48	0,60
Condutividade – mS.cm <sup>-1</sup>	6,42	8,52
V.C.T. – Kcal.(100g) <sup>-1</sup>	20,65	20,28
Lactose - g.(100g) <sup>-1</sup>	4,55	4,81
Proteína - g.(100g) <sup>-1</sup>	0,02	0,52

Método: Instrução Normativa nº 68 de 12/12/2006 – MAPA realizado no Laboratório de experimentação e analises de alimentos (LEAAL) – Depto. Nutrição – UFPE.

Ao comparar os dados fornecidos na tabela acima, existem três fatores importantes a salientar: a condutividade, a quantidade de lactose e de proteína contidas em ambos os soros. O soro de ricota apresenta-se mais límpido devido a menor quantidade de proteínas e também de sais, enquanto o soro de coalho é mais encorpado, com maior teor de proteínas, gordura, sais e lactose.

Dentre os tratamentos indicados para o soro de queijo, conforme já foi dito, destacam-se o tratamento 1 (tratamento térmico, adsorção e dessalinização) e o tratamento 3 (tratamento térmico e dessalinização). Esses foram os mais usados para a remoção de proteínas, sais minerais e impurezas. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 estão apresentados os fatores que justificam a escolha do melhor tratamento.

TABELA 3.2 – Soro de queijo submetido ao tratamento 3 (soro de ricota).

Ensaios	Pós - Tratamento térmico	Pós - Dessalinização
pH	4,24	3,38
Condutividade – mS.cm <sup>-1</sup>	6,42	0,44
Lactose - g.(100g) <sup>-1</sup>	4,55	4,02
Proteínas - g.(100g) <sup>-1</sup>	0,02	0

TABELA 3.3 – Soro de queijo coalho submetido aos tratamentos 1 e 3.

Ensaios	Sem Tratamento	Pós - Tratamento 1	Pós - Tratamento 3
pH	6,43	5,93	5,40
Condutividade – mS.cm <sup>-1</sup>	8,52	4,23	3,45
Lactose - g.(100g) <sup>-1</sup>	4,81	1,33	3,80
Proteínas - g.(100g) <sup>-1</sup>	0,52	0,24	0,30

O soro de ricota apresentou-se como uma boa alternativa para as operações de hidrogenação e oxidação devido aos seus teores reduzidos de proteínas, gorduras e sais. Entretanto, a fábrica não tinha uma disponibilidade constante desse soro, por isso, o de queijo coalho foi o mais utilizado.

O tratamento 3 foi o mais empregado na maioria dos ensaios, por ser capaz de reduzir a quantidade de proteínas e sais, sem prejudicar o teor de lactose. Houve uma perda média de 21% na concentração de lactose nesse tratamento. Por outro lado, no tratamento 1, a adsorção com carvão ativado causou uma perda de 72% da concentração de lactose no soro, tornando esse tratamento inviável, uma vez que a remoção de proteínas também não foi um fator relevante em comparação ao tratamento 3.

Para visualizar e quantificar a lactose presente no soro, utilizou-se a análise cromatográfica em fase líquida, conforme o cromatograma (Figura 3.1).

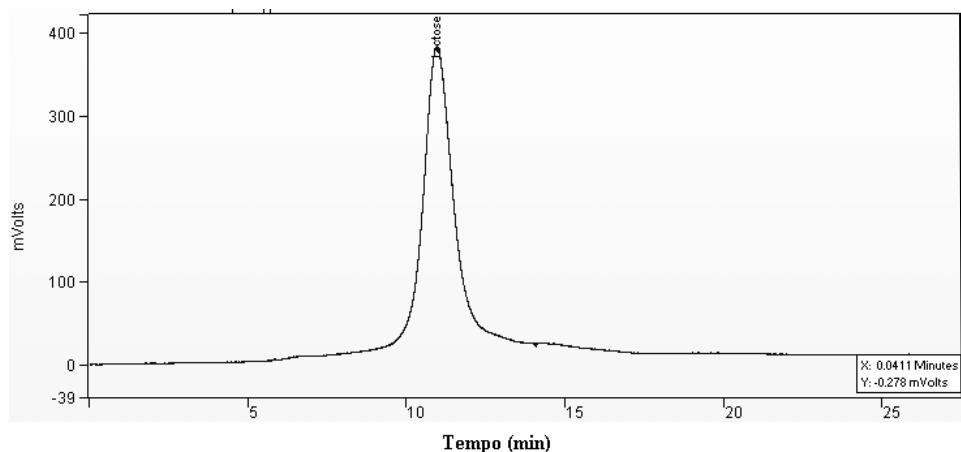


FIGURA 3.1 – Cromatograma do soro de queijo para identificação da lactose. Condições: amostra de soro, em temperatura ambiente (303 K),  $C_{LAC,0} \approx 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t_r = 11,42 \text{ min}$ , coluna HPX-87P, 353 K, água milli-Q,  $0,036 \text{ L.h}^{-1}$ .

Outros cromatogramas referentes à lactose e aos produtos das operações de hidrogenação e oxidação podem ser visualizados no Apêndice B.

### 3.2 – CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

Os catalisadores selecionados para testes e operações das reações de hidrogenação e oxidação foram preparados em laboratório e caracterizados segundo as técnicas de espectroscopia de absorção atômica, difração de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise textural de BET. Amostras do suporte (carvão ativado) foram submetidas à análises quanto ao caráter ácido ou básico dos seus sítios.

#### 3.2.1 – Espectrofotometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica foi empregada para a determinação de elementos nas diferentes amostras dos catalisadores. A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de freqüência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece desta forma, os princípios da lei de Beer. Em instrumentos convencionais, usualmente uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linha) é utilizada, o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são

emitidas pela fonte. As fontes de emissão de linhas consistem em lâmpadas especialmente desenvolvidas para emitir apenas radiação com pequena largura (alguns picômetros), específica para cada elemento, o que torna a técnica altamente seletiva e dispensa o uso de monocromadores de alta resolução (HEITMANN *et al.*, 1996).

A análise de absorção atômica realizada no catalisador de Ni/C, após reduzido a 673 K, revelou um teor de 14,81% de níquel. Tal análise foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica duplo feixe CGAA7000BC, no Laboratório de Análises Minerais de Solo e Água (LAMSA) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

### 3.2.2 – Difração de raios-X

A difratometria de raios-X é uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, tendo aplicações em diversos campos nas engenharias química, metalúrgica, de minas e ciências dos materiais, entre outros.

Nas análises dos catalisadores, utilizou-se um filtro monocromador, situado na passagem dos raios-X entre a amostra e o detector ou entre o tubo e a amostra, o qual através do princípio da lei de Bragg permite apenas a passagem da radiação com o comprimento de onda de interesse ( $K\alpha$ ). A utilização do filtro monocromador após a amostra apresenta ainda a vantagem de remover radiações oriundas de espalhamentos não coerentes, resultantes da interação dos raios-X com a amostra (BISH e REYNOLDS, 1989).

A análise de difração de raios-X do carvão ativado e dos catalisadores, após redução, foi realizada num difratômetro de raios-X modelo D-5000 (Siemens), no Departamento de Física da UFPE, sob radiação de Cu- $K\alpha$ . Amostras foram escaneadas sob ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) na faixa de 10 – 90° e as Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam os difratogramas do carvão ativado, dos catalisadores de Ni/C novo e usado e também do catalisador de Pd-Bi/C.

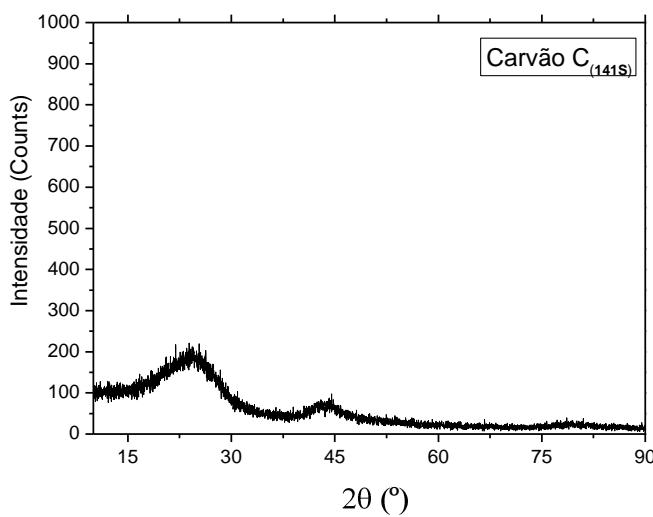


FIGURA 3.2 – Difratograma de raios-X do carvão ativado C<sub>141-S</sub> utilizado como suporte dos catalisadores de Ni/C e Pd-Bi/C. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10 – 90°.

O caráter amorfo do suporte de carvão ativado foi evidenciado pela Figura 3.2.

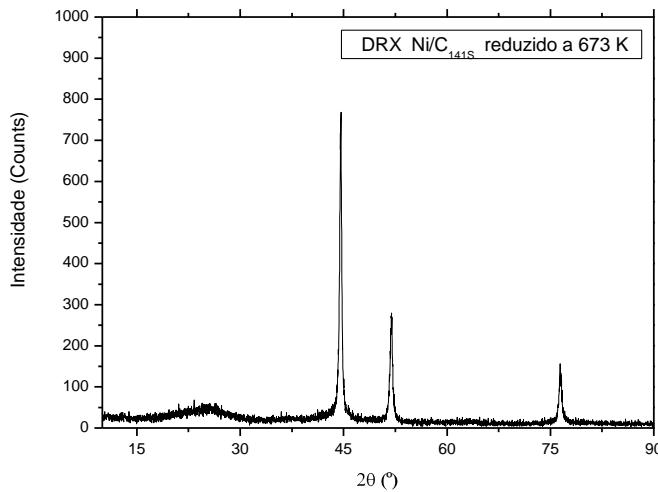


FIGURA 3.3 – Difratograma de raios-X do catalisador de Ni/C<sub>141-S</sub> reduzido a 673K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10-90°.

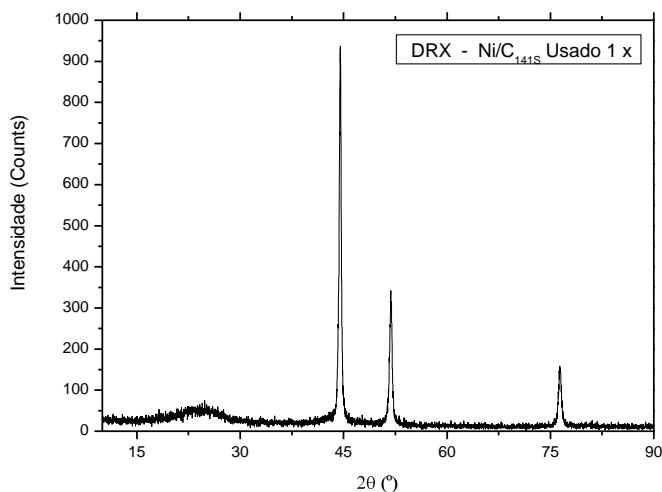


FIGURA 3.4 – Difratograma de raios-X do catalisador Ni/C<sub>141-S</sub> usado na reação de hidrogenação da lactose. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10 – 90°.

As Figuras 3.3 e 3.4 apresentaram os picos característicos do níquel metálico em ângulos de 44,53°, 52,37° e 76,40° e a característica amorfa do suporte. Segundo Gómes-Pólo *et al.* (2007), o óxido de níquel pode ser identificado em ângulos de 37,50°, 43,40° e 62,90°. Portanto, nem a amostra fresca, nem o catalisador usado apresentaram este óxido, indicando um baixo teor de oxidação do catalisador. Comparando-se as duas figuras, percebeu-se que não houve diferença significativa de intensidade entre o catalisador fresco e o usado.

A Figura 3.5 representa o difratograma de raios-X do catalisador de Pd-Bi/C após ser reduzido a 533 K.

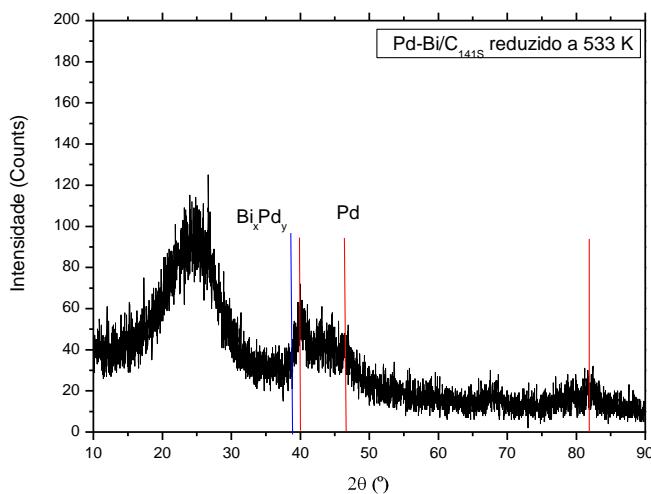


FIGURA 3.5 – Difratograma de raios-X do catalisador de Pd-Bi/C, reduzido a 533 K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) na faixa de 10 – 90°.

O caráter amorfo do carvão ativado foi mais evidente que os picos referentes ao Pd e ao Bi, devido à baixa concentração desses metais inserida no suporte. Por essa razão também, ficando abaixo do limite de detecção do difratômetro. Entretanto, mesmo estando em baixa concentração, os picos do paládio na forma metálica podem ser sugeridos no ângulo de  $40,02^\circ$  e  $46,24^\circ$ , conforme citado por Hammoudeh e Mahmoud (2003) e de acordo com Belkacemi e Hamoudi (2010), em ângulos de  $45^\circ$  e  $82^\circ$  e além disso, um pico adicional a aproximadamente  $38^\circ$  pode representar a formação de um composto de natureza intermetálica, o  $\text{Bi}_x\text{Pd}_y$ .

### 3.2.3 – Fluorescência de raios-X

A análise por fluorescência de raios-X é um método semi-quantitativo baseado na medida da intensidade (número de fótons coletados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra quando devidamente excitada (BERTIN, 1975). A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada com a concentração de cada elemento presente na amostra.

Nesta técnica analítica foi necessário o uso de padrões primários e, em alguns casos, de padrões secundários para quantificar, por interpolação, os teores composticionais em uma determinada amostra. Como as demais técnicas analíticas, a FRX apresenta algumas limitações que podem levar a resultados errôneos, por exemplo, o efeito de interferência matricial. O cálculo a partir de matrizes puras é relativo, ou seja, é feito por comparação das relações dos teores dos elementos conhecidos da matriz e os presentes na amostra (SALVADOR, 2006).

Nessa análise, amostras dos catalisadores de Ni/C, Pd-Bi/C e Pd/SiO<sub>2</sub>, na forma de pó, foram prensados em prensa hidráulica com força equivalente a 30 ton, em cápsula, e cobertas com filme de polipropileno. As pastilhas assim formadas foram analisadas semi-quantitivamente para elementos pesados e alguns leves. Todos os elementos da tabela periódica podem ser detectados, com exceção de elementos leves H, He, Li, Be, B, C, N. Para a análise química foi usado um espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh. Os resultados estão expressos na Tabela 3.4, em massa %.

TABELA 3.4 – Teores calculados a partir dos resultados da fluorescência de raios-X dos catalisadores.

Elementos (%)	Ni/C	Pd-Bi/C	Pd/SiO <sub>2</sub>
Ni	13,98	-	-
Pd	-	0,10	0,16
Bi	-	0,68	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	98,70
C*	85,00	98,50	-
Outros	1,02	0,72	1,14

\*Valor teórico do carvão ativado, com base no método de preparação.

Como a análise não identificou o teor de carvão ativado (C), considerou-se o percentual teórico a partir dos métodos de preparação. Disso, obteve-se um fator que foi multiplicado por todos os elementos identificados na análise, referentes aos catalisadores suportados por carvão ativado. Os teores mostrados pela análise de

fluorescência de raios-X estiveram abaixo do esperado, porém, tem-se a confirmação de que os elementos Ni, Pd e Bi foram incorporados aos suportes.

### 3.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-X

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (REIMER, 1985).

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5  $\mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual (CHAVEZ, 1991).

Devido o carvão e os catalisadores serem materiais condutores, fez-se necessário realizar a ionização de um gás por diferença de potencial (Sputtering) para preparação das amostra, considerando-se uma distância de 0 - 5 nm a 40 mA para deposição de filmes finos de ouro sob atmosfera de argônio para a leitura posterior no MEV. O equipamento usado foi o Sputter Coater – 3Al-TEC-SCD050 ajustado para 12 kV, 380-480 kHz e 150 mA. Na deposição de ouro nas amostras considerou-se o tempo de 20 s.

A análise do MEV-EDS foi realizada em JEOL JSM-5900 Scanning Electron Microscope / Noran instruments. Para o MEV das amostras considerou-se: 10kV; magnificação de x100; distância de trabalho de 16-17 mm; 100 µm e spotsize 42. No caso do EDS foi necessário aproximar mais a amostra, considerando-se: 10kV; magnificação de até x2000; distância de trabalho de 11 mm; 10 µm e spotsize 42.

As Figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 apresentam os resultados de MEV-EDS para o carvão ativado e os catalisadores.

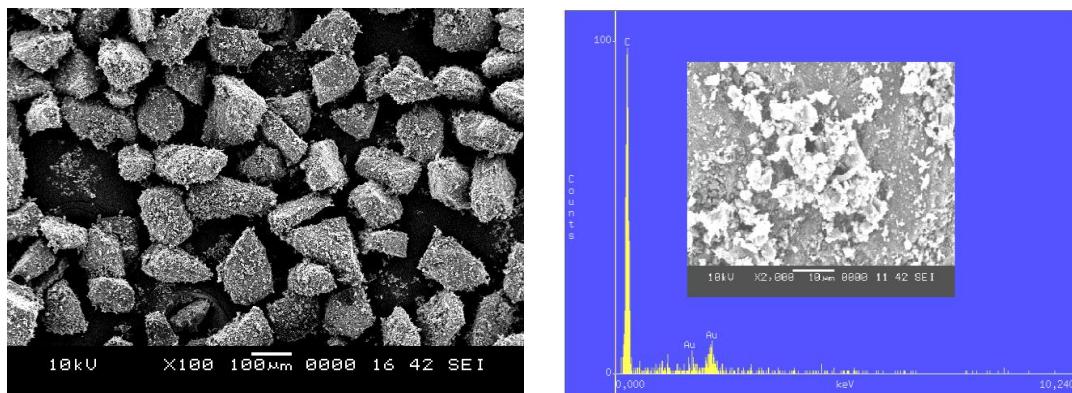


FIGURA 3.6 – MEV (esquerda) e EDS (direita) do carvão ativado ( $C_{141-S}$ ).

A morfologia do carvão apresenta-se irregular, com um diâmetro médio maior que 100 µm, devido ao fato de ter sido moído do carvão original para o leito fixo (4,76 mm).

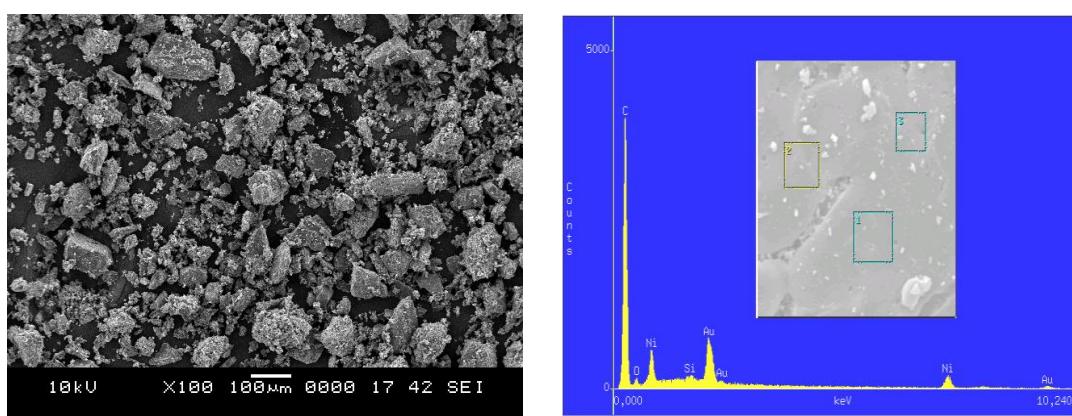


FIGURA 3.7 – MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador de Ni/ $C_{141S}$  reduzido a 673 K.

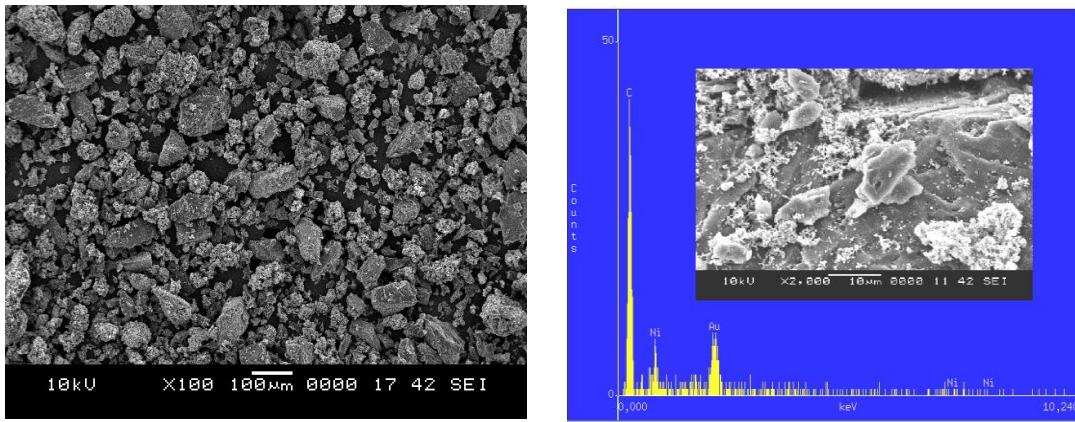


FIGURA 3.8 - MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador Ni/C<sub>141S</sub> (usado uma vez).

As Figuras 3.7 e 3.8 apresentam a morfologia do catalisador fresco e usado, indicando aparência irregular e o espalhamento da fase ativa sobre a superfície do carvão amorfado. O catalisador foi moído a partir do catalisador original utilizado no reator de leito gotejante, portanto, apresenta um tamanho maior que 100 μm em alguns pontos.

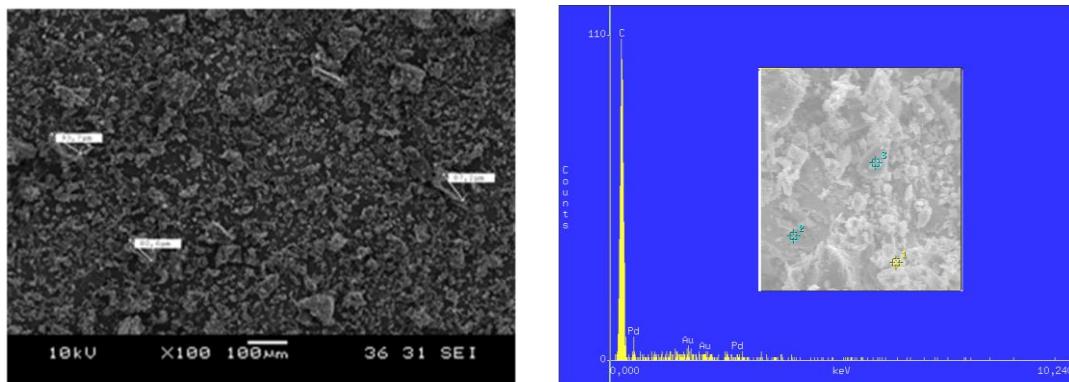


FIGURA 3.9 - MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador Pd-Bi/C<sub>141S</sub> reduzido a 533 K.

No catalisador de Pd-Bi/C provavelmente o Bi formou uma camada homogênea e amorfa sobre a superfície do carvão. A granulometria do material apresenta-se numa faixa < 100 μm.

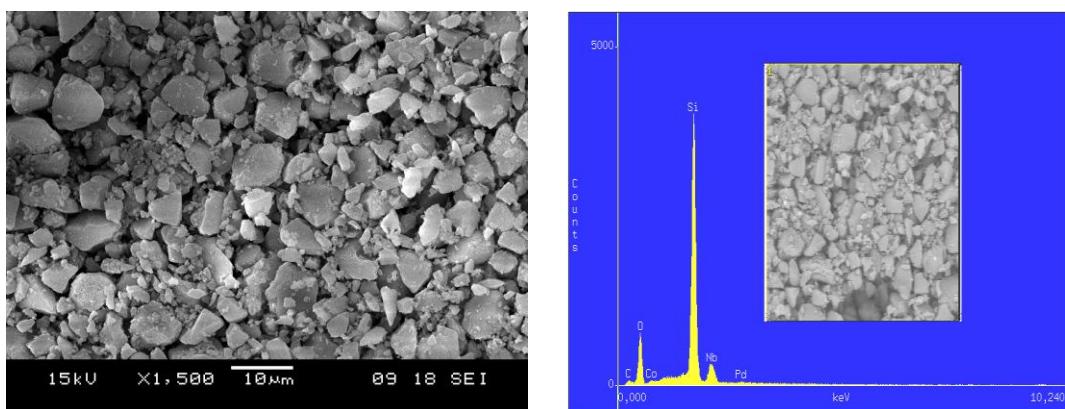


FIGURA 3.10 - MEV (esquerda) e EDS (direita) do catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> reduzido a 533 K.

Os resultados do MEV do carvão ativado e dos catalisadores de Ni/C, Pd-Bi/C e Pd/SiO<sub>2</sub> demonstraram a morfologia irregular do suporte de carvão ativado, mas também as superfícies referentes aos materiais porosos estudados e o aparente espalhamento dos metais nas superfícies do suporte. Por sua vez, os resultados de EDS forneceram quantitativamente, teores dos elementos encontrados nesses materiais, conforme Tabela 3.5.

TABELA 3.5 – Identificação do teor de metais nos catalisadores por EDS.

Catalisadores	Percentual de elementos no material (%)		
	Ni (%)	O (%)	C (%)
Ni/C	16,20 ± 0,75	3,94 ± 0,56	79,86 ± 0,45
Pd-Bi/C	0,82 ± 0,25	3,68 ± 0,33	92,48 ± 0,45
Pd/SiO <sub>2</sub>	1,45 ± 0,32	42,74 ± 0,59	55,81 ± 0,34

De acordo com EDS os teores de Ni e Pd nos catalisadores de Ni/C e Pd/SiO<sub>2</sub> se aproximaram daqueles esperados e também confirmado por AA do primeiro. Porém no caso do catalisador de Pd-Bi/C, o teor de Bi ficou abaixo dos limites de detecção. Contudo, os espectros do EDS indicam que Ni e Pd foram dispersos nas superfícies dos seus respectivos suportes. Os teores de níquel e paládio encontrados na análise de EDS,

em comparação com os resultados de outras análises, têm diferenças que podem ser explicadas devido ao fato desta ser feita numa micro-área da amostra de catalisador, a qual pode variar de acordo com a agregação das partículas dos metais sobre as áreas superficiais das amostras (SONG *et al.*, 2006).

### 3.2.5 – Análise estrutural de BET

Uma forma de determinar a área específica de um sólido consiste na determinação da quantidade de um adsorbato (gás) necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Ao adsorver o gás, o sólido aumenta sua massa e ocorre uma redução da pressão do gás. Após um tempo, a massa do sólido e a pressão do gás ficam constantes, então a quantidade de gás adsorvido pode ser medida pela diminuição da pressão, aplicando-se a lei dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Amostras do suporte e dos catalisadores de Ni/C, Pd-Bi/C e Pd/SiO<sub>2</sub> foram submetidas à análise de grandezas texturais segundo isotermas de adsorção das amostras em N<sub>2</sub> a 77 K. A área superficial e o volume poroso foram calculados a partir de curvas de adsorção de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), em aparelho ASAP 2010 do Laboratório de Carvão Ativado da UFPB. A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos.

TABELA 3.6 – Área superficial de BET e volume de poros dos suportes e catalisadores.

Amostras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vp (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (Å)
C <sub>141S</sub>	671,92	0,35	19,29
Ni/C <sub>141S</sub>	638,39	0,26	22,66
C <sub>141S</sub> *	660,00	0,32	19,40
Pd-Bi/C	518,00	0,27	19,14
Pd-Bi/C (usado)	436,90	0,21	-
SiO <sub>2</sub>	286,20	0,93	26,20
Pd/SiO <sub>2</sub>	228,42	0,10	9,24

\*carvão usado na oxidação no catalisador de Pd-Bi/C.

A análise de BET revelou as altas áreas superficiais dos suportes e seus materiais. O catalisador de Ni/C teve apenas 5% de perda da sua área superficial, enquanto o Pd-Bi/C teve redução de 21% e o Pd/SiO<sub>2</sub> de 20%, sendo esses dois últimos casos decorrentes da metodologia de preparação aplicada. Entretanto, comparando-se o carvão ativado e a sílica, percebe-se que o primeiro favorece os processos de hidrogenação e oxidação devido a sua área superficial ser quase três vezes maior que a área superficial do segundo.

### 3.2.6 – Análise de grupos funcionais de carvões

A identificação dos grupos funcionais dos carvões ou materiais carbonáceos auxilia na determinação da capacidade de adsorção desses materiais. As características químicas superficiais determinadas pela acidez ou basicidade podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, devido a existência de agentes oxidantes (JUNG *et al.*, 2001). Técnicas titulométricas desenvolvidas por Boehm (1994) foram aplicadas para a determinação de grupos funcionais de alguns carvões utilizados em laboratório como suporte catalítico. Nesse método, o carvão reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é medida. Titulações com bases mais fortes informam sobre a carga superficial total, assim como as funções oxigenadas individuais na superfície dos carvões (TOLES *et al.*, 1999).

A titulação *Boehm* dos carvões tem sido realizada para medir as funcionalidades ácidas do oxigênio com bases de diferentes forças: NaHCO<sub>3</sub> (carboxílico), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carboxílicos e lactonas), NaOH (fenóis, carboxílicos e lactonas) (BOEHM, 2002). Quantidades ponderadas de amostras de carvão (0,3g) são equilibradas com leve agitação em 25 mL de solução 0,05 M das bases. Após 48 h em temperatura ambiente, as suspensões são filtradas e as soluções tituladas por meio de 0,1 M de HCl. Para eliminar os grupos carboxílicos, termalmente instáveis, e preservar os grupos fenólicos, os carvões são calcinados a 773K em presença de argônio.

A Tabela 3.7 representa os grupos funcionais encontrados nos carvões estudados e no catalisador de Ni/C usado.

TABELA 3.7 – Grupos funcionais de carvões e do catalisador de Ni/C.

Materiais	Grupos Ácidos (mEq.g <sup>-1</sup> )			Grupos Básicos (mEq.g <sup>-1</sup> )
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	
Carvão (Vetec)	ALD	0,20	0,25	ALD
Carvão (Nuclear)	ALD	ALD	0,30	0,20
Carvão (Carbomafra)	ALD	0,05	0,35	ALD
Ni/C (usado)	0,30	0,25	0,45	0,60

ALD (abaixo do limite de detecção).

O conhecimento dos grupos ácidos e básicos dos carvões indica as diferentes formas de ativação dos carvões, em que predominam os sítios ácidos lactônicos e fenólicos. A funcionalidade do oxigênio em carvões inativos é muito pobre e eles são constituídos apenas de compostos fenólicos. A oxidação com NaOCl, por exemplo, introduz os grupos lactônicos e carboxílicos que tornam o carvão ativo (KOROVCHENKO *et al.*, 2005).

Segundo Korovchenko *et al.* (2007), as diferenças na taxa de oxidação de benzaldeído a ácido benzóico pode ser atribuída a diferente hidrofilicidade dos catalisadores. A presença de grupos polares na superfície de carvões ativados, constituídos por grupos fenólicos ou carboxílicos, faz com que catalisadores de Pt/C sejam mais hidrofílicos. Por isso, a água é grandemente retida na superfície do catalisador e pode atuar como um veneno para este.

**CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÕES CINÉTICO-  
OPERACIONAIS DOS PROCESSOS**

## 4 – AVALIAÇÕES CINÉTICO-OPERACIONAIS DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E DE OXIDAÇÃO DA LACTOSE

Hidrogenação e oxidação da lactose processadas em sistemas trifásicos de leito de lama foram avaliadas, tendo-se em vista o estabelecimento de condições de operação e para o desenvolvimento dos seus comportamentos cinéticos. Considerando-se as peculiaridades de cada matéria-prima (lactose, soro) e dos catalisadores aplicados foram propostas taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H), com vistas às representações dos reagentes e produtos presentes nos meios reacionais. Ajustes das evoluções cinéticas resultaram em valores teóricos, segundo os valores das constantes cinéticas e de adsorção, representativas das diferentes etapas reacionais dos processos.

### 4.1 – AVALIAÇÕES DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE

As operações do processo de hidrogenação da lactose pura em reator de leito de lama tiveram dois propósitos: o de avaliar a atividade do catalisador de níquel, dadas as condições de reação, e o de produzir evoluções experimentais do processo que pudessem conduzir às descrições das cinéticas das reações envolvidas. Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão representadas as evoluções da lactose e do rendimento do lactitol em três diferentes temperaturas.

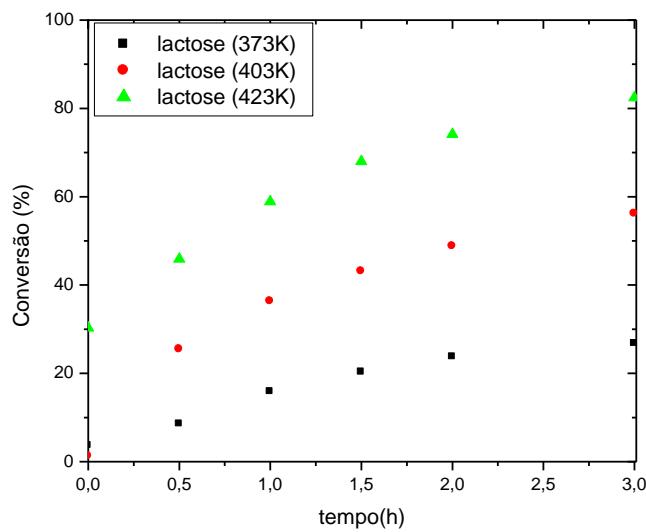


FIGURA 4.1 – Conversão da lactose em função do tempo de reação na hidrogenação da lactose em reator de leito de lama. Efeito da temperatura. Condições:  $m_{cat} = 5$  g de Ni(14,81% em massa)/C,  $V_L = 0,50$  L,  $C_{LAC,0} = 0,14$  mol.L<sup>-1</sup>, 550rpm, 24 bar.

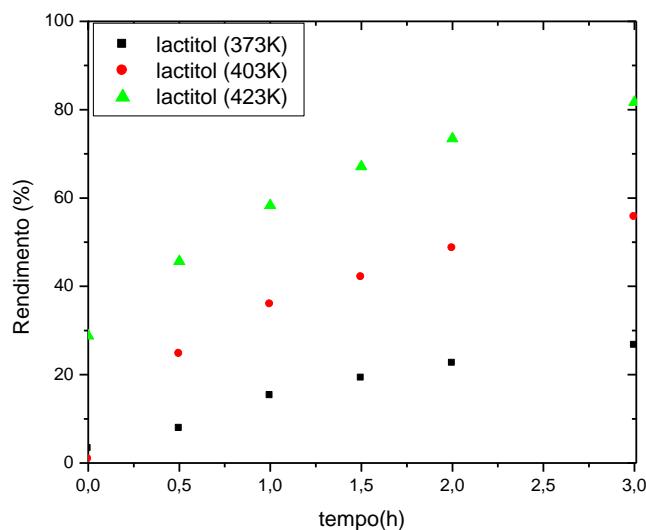


FIGURA 4.2 – Rendimento do lactitol em função do tempo de reação na hidrogenação da lactose em reator de leito de lama. Efeito da temperatura. Condições:  $m_{cat} = 5$  g de Ni(14,81% em massa)/C,  $V_L = 0,50$  L,  $C_{LAC,0} = 0,14$  mol.L<sup>-1</sup>, 550rpm, 24 bar.

O catalisador de Ni(14,81%, em massa)/C, mostrou-se ativo e seletivo nas reações de hidrogenação da lactose em batelada. De acordo com os experimentos realizados nas três temperaturas praticadas, foi possível obter em 3 h de reação, conversão da lactose de 26,76%, 56,15% e 82,44%, com rendimentos do lactitol de 26,61%, 56,67% e 81,68%, respectivamente. A seletividade do lactitol foi bastante elevada em todas as temperaturas, atingindo um valor maior a 373K (99,46%).

#### 4.1.1 – Avaliação da atividade do catalisador de níquel

O catalisador de Ni(14,81% em massa)/C tem sido tradicionalmente usado nas reações de hidrogenação de sacarídeos (KUUSISTO *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2001). Os sistemas de níquel formulados funcionaram com eficiência e seletividade na hidrogenação de lactose quando preparados com um teor em torno de 15% do metal. As evoluções das concentrações em função do tempo (Figuras 4.3 e 4.4) em operações sucessivas, nas quais o catalisador foi reutilizado, indicam as variações de eficiência do sistema.

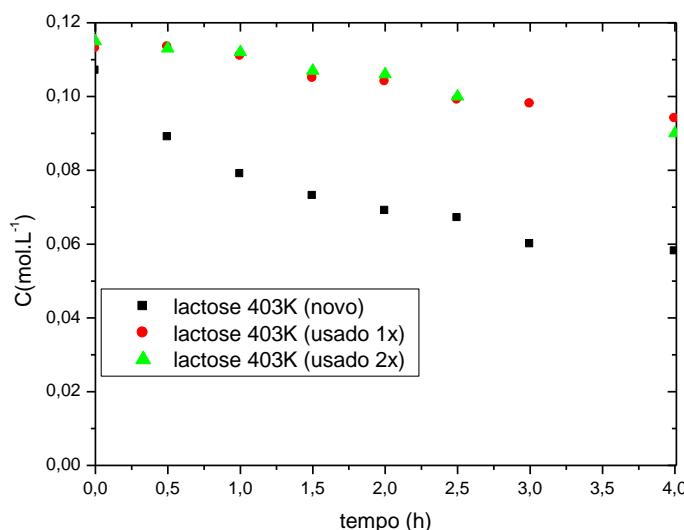


FIGURA 4.3 – Evolução da lactose por hidrogenação. Condições:  $m_{cat} = 5$  g de Ni(14,81% em massa)/C a 403K,  $V_L = 0,50$  L,  $C_{LAC,0} = 0,11$  mol.L<sup>-1</sup>, 550rpm,  $P_{H_2} = 24$  bar.

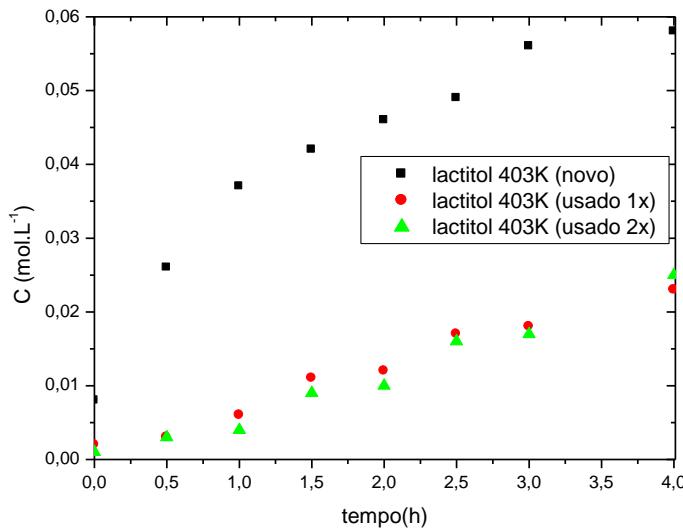


FIGURA 4.4 – Evolução do lactitol por hidrogenação. Condições:  $m_{cat} = 5$  g de Ni(14,81% em massa)/C a 403K,  $V_L = 0,50$  L,  $C_{LAC,0} = 0,11$  mol.L<sup>-1</sup>, 550rpm,  $P_{H_2} = 24$  bar.

De acordo com as evoluções demonstradas, identificou-se que o catalisador de Ni(14,81% em massa)/C novo apresentou uma conversão de lactose de 50% e depois de usado 1 e 2 vezes, esse valor caiu para 22%. Com relação ao lactitol, o rendimento foi reduzido de 50% para 21%. Portanto, é possível que o catalisador sofra perda de eficiência, comparando-se o material novo com o usado, porém, essa nova condição mantém-se praticamente estável, indicando que o catalisador permanece ativo e seletivo, mas em níveis mais baixos de atividade do que aquele inicial.

Para confirmar o regime cinético-químico de funcionamento do catalisador no processo, utilizou-se uma análise com base nos fatores módulo de Thiele ( $\phi = [(rL_c^2)/(D_{ef}C)]^{1/2}$ ) e fração de resistência externa ( $f_{ext} = (r_{ap}L_c)/(k_{LS}C)$ ), recorrendo-se a cálculos prévios de taxas de reação aparente ( $r_{ap}$ ), difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) e coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ( $k_{LS}$ ).

Para estimar o módulo de Thiele modificado ( $\phi'$ ) utilizou-se a Equação (4.1) (WEISZ e HICKS, 1962), considerando a dimensão característica do catalisador como  $L_c = d_p/6$  ( $d_p$  = diâmetro da partícula) e as concentrações iniciais da lactose.

$$\phi' = \frac{r_{ap} L_c^2}{D_{ef} C} \quad (4.1)$$

As taxas de reação aparente foram calculadas por regressão linear das derivadas  $[dC/dt]$ , enquanto as difusividades efetivas foram estimadas através da Equação 4.2 (WILKE e CHANG, 1955), admitindo-se para líquidos  $D_{ef} \approx D_{AB}$ . Os valores das viscosidades da solução, variando com a temperatura, foram obtidos pela aplicação da Equação (4.3) (LEWIS e SQUIRE, 1934), na qual  $\mu_K$  é a viscosidade da solução em  $T_K$  (298 K) e  $\mu_L$  são as viscosidades nas três temperaturas de reação ( $T$ ).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\theta_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0,6}} \frac{T}{\mu_L} \quad (4.2)$$

$$\mu_L^{-0,2661} = \mu_K^{-0,2661} + \frac{T - T_K}{233} \quad (4.3)$$

Para o cálculo da fração de resistência externa, considerou-se ainda o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ( $k_{LS}$ ), o qual foi obtido segundo a correlação expressa na Figura 4.5 (SMITH, 1981) que relaciona os números de Sherwood ( $Sh_L$ ), Schmidt ( $Sc_L$ ) e Reynolds ( $Re$ ), sendo este último dependente da taxa de energia dissipada ( $\sigma$ ), da viscosidade cinemática ( $\nu$ ) e do diâmetro da partícula ( $dp$ ), de acordo com as Equações 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8.

$$Sh_L = \frac{k_{LS} d_p}{D_{AB}} \quad (4.4)$$

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AB}} \quad (4.5)$$

$$\xi = \left( \frac{\nu^3}{\sigma} \right)^{1/4} \quad (4.6)$$

$$Re = \left( \frac{\sigma dp^4}{\nu^3} \right)^{1/2}; \quad \xi > dp \quad (4.7)$$

$$Re = \left( \frac{\sigma dp^4}{\nu^3} \right)^{1/3}; \quad \xi < dp \quad (4.8)$$

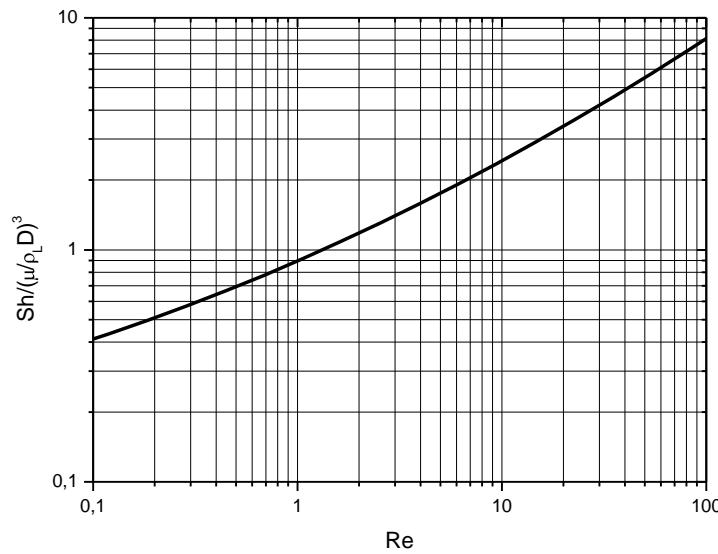


FIGURA 4.5 – Diagrama de Smith (1981) para o cálculo de  $k_{LS}$ . Número de Sherwood em função do número de Reynolds.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores calculados para se confirmar o regime cinético químico de funcionamento do catalisador nas operações de hidrogenação da lactose.

TABELA 4.1 – Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa referenciados ao reagente lactose.

T	$\mu_{LAC}$ (cP)	$D_{ef,LAC} \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\phi'_{LAC} \times 10^5$	$k_{LS,LAC} \times 10^5$ (m.s <sup>-1</sup> )	$f_{ex,LAC} \times 10^6$
373K	4,08	1,32	0,30	6,65	1,66
403K	2,14	2,72	0,74	10,00	2,00
423K	1,47	4,15	1,06	15,30	1,89

Valores de  $\phi'_L$  da ordem de  $10^{-5}$  e de  $f_{ex,LAC}$  de  $10^{-6}$  confirma funcionamentos em regimes cinéticos-químicos.

#### 4.1.2 – Mecanismo e cinética da hidrogenação da lactose

As evidências experimentais indicam a possibilidade da ocorrência de um mecanismo para a hidrogenação da lactose em presença do catalisador de Ni(14,81% em massa)/C que considera inicialmente a seletividade para a produção do lactitol. Entretanto, diferentes valores dos fatores operacionais como agitação, pH e temperatura, quando aplicados, influenciam no direcionamento do processo, promovendo a reação paralela de isomerização da lactose, formando a lactulose. A Figura 4.6 representa o esquema reacional considerando as etapas envolvidas no processo de hidrogenação da lactose. Com base no mecanismo esquematizado e considerando a ocorrência de etapas de adsorção, reação na superfície e dessorção foram formuladas as Equações 4.9, 4.10 e 4.11 que expressam as taxas de consumo de lactose e formações do lactitol e da lactulose.

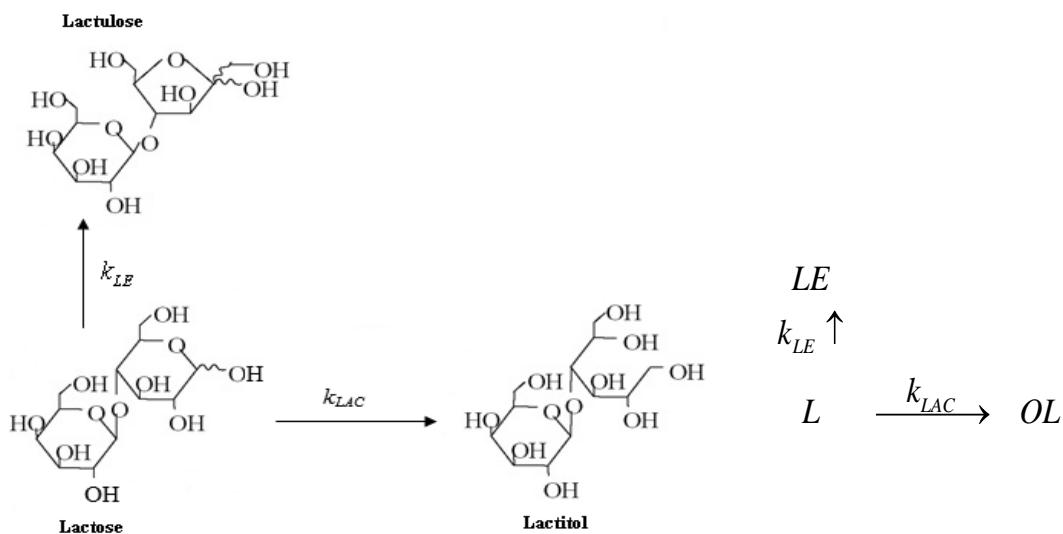


FIGURA 4.6 – Esquema do mecanismo proposto para a reação de hidrogenação da lactose.

$$r_{LAC} = \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OL} C_{OL}} + k_{LE} C_{LAC} ; \quad k_{LAC} = \frac{k' K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (4.9)$$

$$r_{OL} = \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OL} C_{OL}} \quad (4.10)$$

$$r_{LE} = k_{LE} C_{LAC} \quad (4.11)$$

em que  $r_{LAC}$ ,  $r_{OL}$  e  $r_{LE}$  são as taxas de consumo da lactose, de formação do lactitol e da lactulose, respectivamente.  $k_{LAC}$  e  $k_{LE}$  são as constantes cinéticas de hidrogenação e isomerização da lactose,  $K_{LAC}$ ,  $K_{OL}$  e  $K_{H_2}$ ,  $C_{LAC}$ ,  $C_{OL}$  e  $C_{H_2}$  são as constantes de equilíbrio de adsorção e as concentrações da lactose, do lactitol e do hidrogênio, respectivamente. A concentração do hidrogênio é representada por  $C_{H_2}=P_{H_2}H_{H_2}^{-1}$ , sendo  $P_{H_2}$  e  $H_{H_2}$  a pressão e a constante de Henry para o hidrogênio.

Em todos os casos, buscando-se descrever, de forma condensada, as expressões das taxas de reação, considerou-se constante a concentração de hidrogênio, que passou a compor as pseudo-constantes de velocidade, sob a justificativa de que este gás esteve mantido em excesso na fase líquida, sob pressão. A concentração do catalisador foi assumida constante durante os experimentos, devido à quantidade de líquido retirada nas amostras ser considerada negligenciável em comparação ao volume total.

As taxas de reação expressas foram incluídas no balanço de massa de cada componente ( $m_{cat} r_j=V_L dC_j/dt$ ;  $j = LAC, OL, LE$ ), gerando as equações diferenciais 4.12, 4.13 e 4.14.

$$-\frac{dC_{LAC}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \cdot \left( \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OL} C_{OL}} + k_{LE} C_{LAC} \right) \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_{OL}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \cdot \left( \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OL} C_{OL}} \right) \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_{LE}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \cdot k_{LE} C_{LAC} \quad (4.14)$$

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção tiveram seus valores otimizados, inserindo-se os valores das concentrações obtidos experimentalmente e, como valores de inicialização, as constantes calculadas pelo método diferencial aplicado aos balanços de massa das operações. A resolução do sistema composto pelas equações de balanço recorreu ao método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem, que permitiu a descrição do comportamento cinético dos componentes em função do tempo de operação. Como ferramenta de cálculo desses balanços utilizou-se a subrotina do método do complexo de Box, no qual os valores iniciais e experimentais foram comparados aos teóricos, admitindo-se erros relativos de 7%, entre eles. Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 estão representadas as evoluções experimentais e preditas pelo modelo para a hidrogenação

da lactose pura, realizada em reator de leito de lama. Na Figura 4.10 é possível visualizar a lactose e o lactitol, via análise de CLAE, de uma amostra proveniente desse processo.

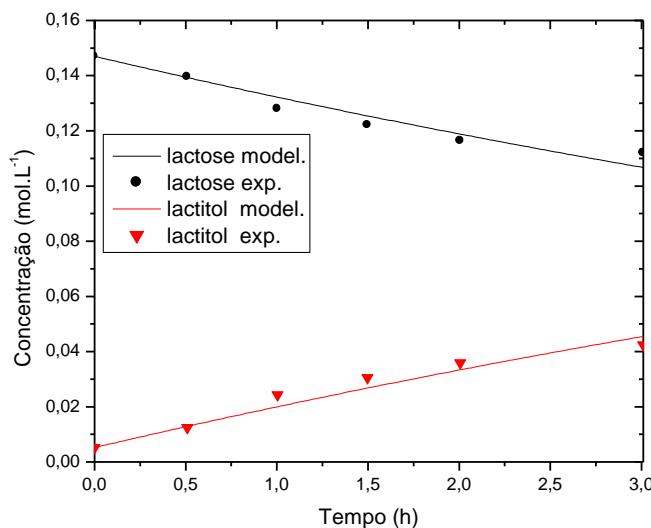


FIGURA 4.7 – Evolução do consumo da lactose e formação do lactitol, usando Ni(14,8%, em massa)/C. Condições:  $m_{cat} = 5$  g,  $V_L = 0,50$  L,  $P_{H_2} = 24$  bar,  $T = 373$  K,  $C_{LAC,0} = 0,15$  mol.L<sup>-1</sup>, 550 rpm.

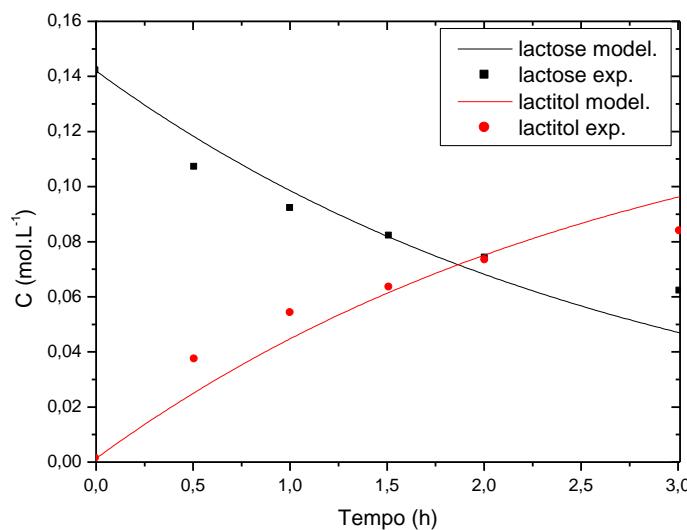


FIGURA 4.8 – Evolução do consumo da lactose e formação do lactitol, usando Ni(14,8%, em massa)/C. Condições:  $m_{cat} = 5$  g,  $V_L = 0,50$  L,  $P_{H_2} = 24$  bar,  $T = 403$  K,  $C_{LAC,0} = 0,15$  mol.L<sup>-1</sup>, 550 rpm.

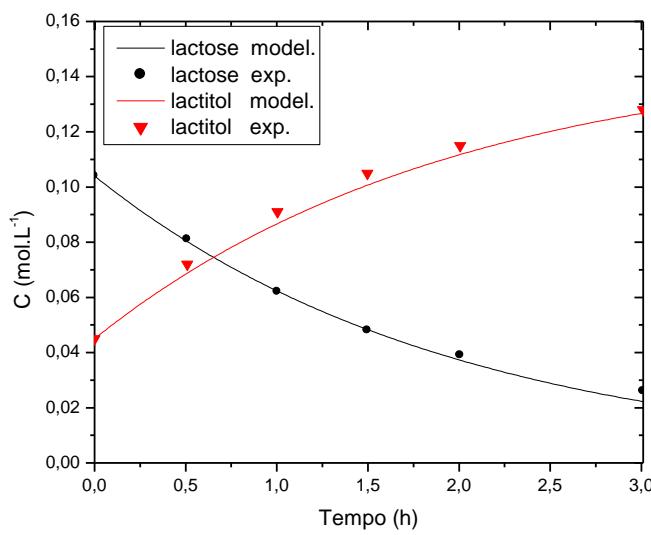


FIGURA 4.9 – Evolução do consumo da lactose e formação do lactitol, usando Ni(14,8%, em massa)/C. Condições:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$ ,  $V_L = 0,50 \text{ L}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ ,  $C_{\text{LAC},0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , 550 rpm.

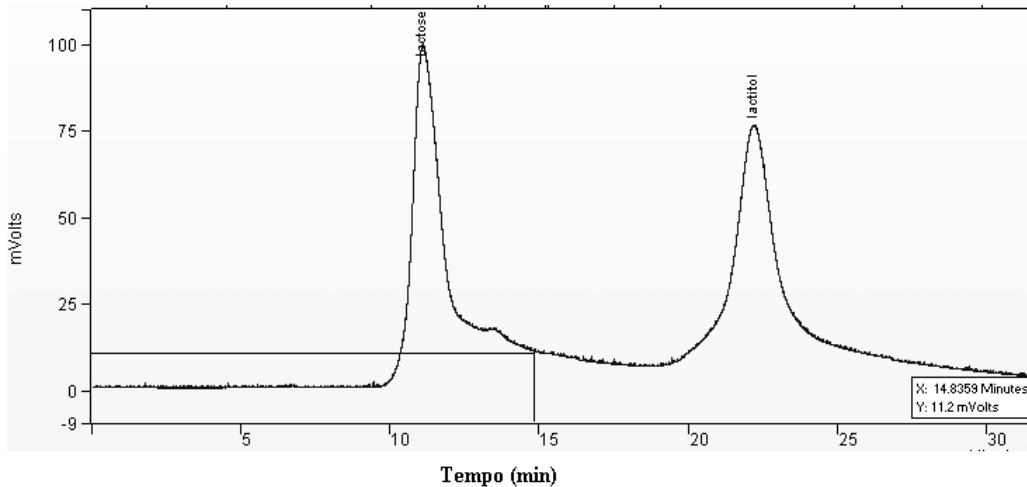


FIGURA 4.10 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação da lactose em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 423K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ , tempos de retenção de 11,25 min (lactose) e 22,50 min (lactitol).

Segundo os valores experimentais das concentrações de lactose e lactitol foi possível ajustar o modelo proposto, considerando apenas as Equações 4.12 e 4.13, eliminando-se o termo de isomerização, em razão dos reduzidos teores de lactulose observados. Nestas se destacam as constantes cinéticas ( $k_{LAC}$ ) e de adsorção ( $K_{LAC}$  e  $K_{OL}$ ) cujos valores constam na Tabela 4.2. A 423 K, observou-se após 3 h de operação uma conversão de lactose de 75% e um rendimento de lactitol de 83%, com seletividade próxima de 100% para o lactitol em todos os experimentos.

TABELA 4.2 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção para a hidrogenação da lactose. Efeito da temperatura. Condições:  $m_{cat} = 5$  g de Ni(14,81% em massa)/C,  $V_L = 0,50$  L, 550 rpm,  $P_{H_2} = 24$  bar,  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ .

T	$k_{LAC} \times 10^1 (\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1})$	$K_{LAC} \times 10^1 (\text{L.mol}^{-1})$	$K_{OL} \times 10^2 (\text{L.mol}^{-1})$
373K	0,20	5,68	8,01
403K	1,26	3,00	6,81
423K	2,90	1,80	5,00

A partir dos dados obtidos, a 24 bar e nas três temperaturas, recorrendo-se às equações de Arrhenius (Eq. 4.15) e de Vant'Hoff (Eq. 4.16), procedeu-se à construção da Figura 4.11. Foram estimados a energia de ativação aparente para a hidrogenação da lactose e os calores de adsorção da lactose e do lactitol. No primeiro caso, obteve-se um valor de  $68,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para energia de ativação da lactose, a qual pode ser comparada aos valores encontrados por Kuusisto *et al.* (2007), na faixa de  $44 - 52 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para hidrogenação da lactose, utilizando Ni/C e de  $72 - 84 \text{ kJ.mol}^{-1}$  com Ru/C. Os calores de adsorção para lactose e lactitol sobre o catalisador foram de  $29,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $12,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivamente. As variações das constantes de adsorção com a temperatura indicam a ocorrência de adsorção do tipo física para a lactose e o lactitol.

$$k = k_0 \exp(-E_{at} / RT) \quad (4.15)$$

$$K = K_0 \exp(-\Delta H_{ad}/RT) \quad (4.16)$$

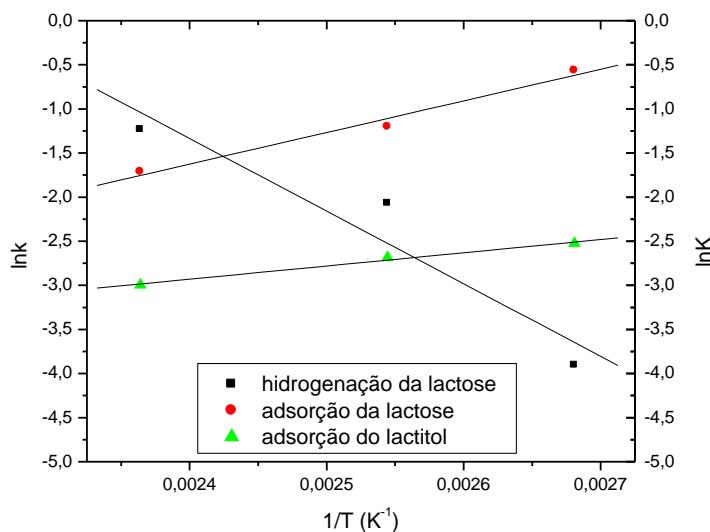


FIGURA 4.11 – Energia de ativação da hidrogenação da lactose segundo a Equação de Arrhenius e entalpias de adsorção segundo a Equação de Vant’Hoff. Condições:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g de Ni (14,81\% em massa)/C}$ ,  $V_L = 0,50 \text{ L}$ , 550 rpm,  $C_{\text{LAC},0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$ .

#### 4.1.3 – Hidrogenação do soro de queijo em reator de leito de lama

Foram processadas operações com o soro de queijo, cujos resultados foram semelhantes àqueles obtidos com a lactose pura. O processamento do soro teve os mesmos objetivos de converter a lactose em lactitol.

Nos ensaios de hidrogenação do soro foi necessário reduzir a velocidade de agitação para 360 rpm com a finalidade de evitar efeitos como espuma e dificuldade na retirada de amostras. Portanto, para identificar as baixas resistências às transferências de massas líquido-sólido e o funcionamento do catalisador em regime cinético-químico foram calculados os valores de módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa, conforme representados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa com relação ao soro de queijo.

T	$\mu_{soro}$ (cP)	$D_{ef,soro} \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\phi'_{soro} \times 10^5$	$k_{LS,soro} \times 10^5$ (m.s <sup>-1</sup> )	$f_{ex,soro} \times 10^6$
403K	2,14	2,64	0,79	9,15	1,49
423K	1,46	3,96	2,03	12,77	4,13
433K	1,23	4,81	2,33	14,82	4,98

Os valores de  $\phi'_{soro}$  ( $10^{-5}$ ) e as baixas resistências ( $10^{-6}$ ) confirmam o regime cinético-químico do catalisador de Ni(14,81% em massa)/C frente à hidrogenação do soro de queijo.

Nas mesmas condições, o catalisador não agiu com a mesma efetividade e seletividade para os processamentos da lactose pura e do soro, sendo necessária a modificação de alguns parâmetros (agitação, concentração de catalisador e de lactose) para que as reações com o soro pudessem acontecer. O mecanismo das reações do processo considerou adicionalmente a etapa de isomerização da lactose em lactulose (Equação 4.14), justificada pela presença de proteínas, gorduras e sais residuais, que favorecem alterações na estrutura da lactose, nas temperaturas de reação praticadas. De modo semelhante, aplicou-se o modelo proposto para a lactose. Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção tiveram seus valores otimizados, inserindo-se os valores das concentrações obtidos experimentalmente e, como valores de inicialização, as constantes calculadas pelo método diferencial aplicado aos balanços de massa das operações. A resolução do sistema composto pelas de equações de balanço recorreu ao método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem, permitindo-se a descrição do comportamento cinético dos componentes em função do tempo de operação. O sistema, incluindo a citada etapa de isomerização, composto pelas taxas de reação das etapas, envolvendo os balanços de massa para a lactose, o lactitol e a lactulose foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem associada à otimização. Os parâmetros cinéticos de reação e de equilíbrio de adsorção tiveram seus valores estimados pelo método do complexo de Box. Nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, estão representadas as evoluções do consumo da lactose e as produções do lactitol e da lactulose nas três temperaturas de operação, com seus respectivos ajustes, segundo os modelos. No cromatograma (Figura 4.15) obtido via análise de CLAE, é possível visualizar a lactose e os produtos dessa reação.

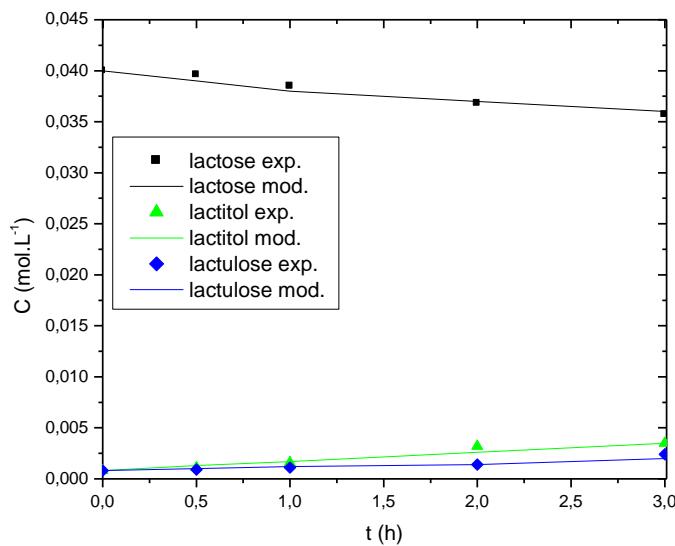


FIGURA 4.12 – Evoluções do consumo da lactose e das produções do lactitol e da lactulose. Hidrogenação do soro de queijo. Condições:  $m_{cat} = 4,2$  g de Ni(14,81% em massa)/C, a 403 K,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>,  $P_{H_2} = 24$  bar, 360 rpm, pH (soro) = 5,20 - 5,56, condutividade elétrica (soro) = 1,94 - 3,45 mS.cm<sup>-1</sup>.

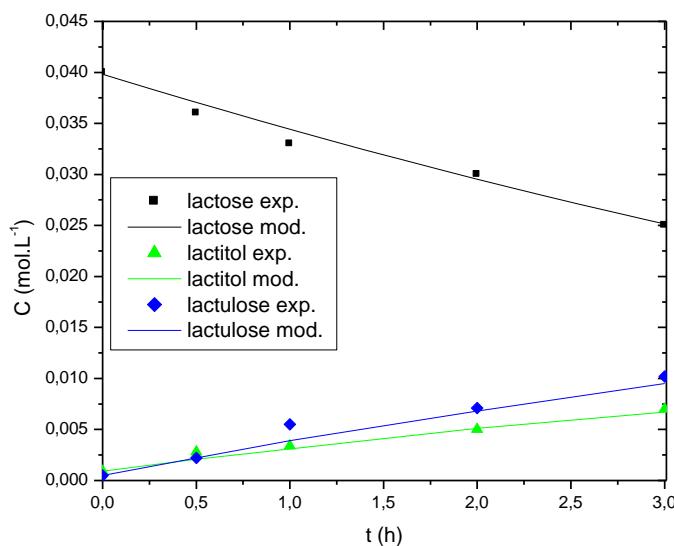


FIGURA 4.13 – Evoluções do consumo da lactose e das produções do lactitol e da lactulose. Hidrogenação do soro de queijo. Condições:  $m_{cat}=4,2$  g de Ni(14,81% em massa)/C, a 423 K,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>,  $P_{H_2} = 24$  bar, 360 rpm, pH (soro) = 5,20 - 5,56, condutividade elétrica (soro) = 1,94 - 3,45 mS.cm<sup>-1</sup>.

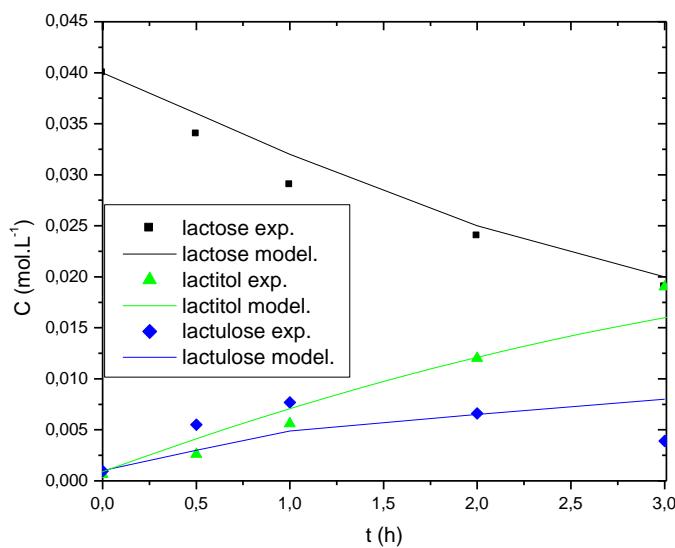


FIGURA 4.14 – Evoluções do consumo da lactose e das produções do lactitol e da lactulose. Hidrogenação do soro de queijo. Condições:  $m_{cat}=4,2$  g de Ni(14,81% em massa)/C, a 433 K,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>,  $P_{H_2} = 24$  bar, 360 rpm, pH(soro) = 5,20 - 5,56, condutividade elétrica(soro) = 1,94 - 3,45 mS.cm<sup>-1</sup>.

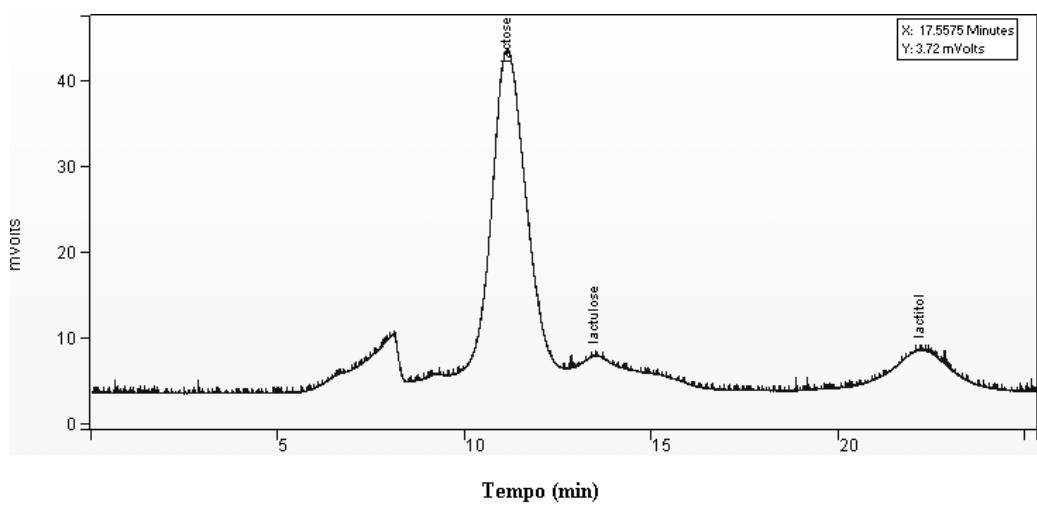


FIGURA 4.15 - Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação do soro em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 433K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,24 min (lactose), 13,65 min (lactulose) e 22,13 min (lactitol).

A hidrogenação do soro foi um processo de evolução mais lenta, considerados os outros componentes no meio de reação além da lactose (proteínas, gorduras e sais). Isso repercutiu nos novos valores ajustados para os parâmetros caracterizados como pseudo-constantes, tendo em vista a representação das evoluções. Entretanto, a possibilidade de isomerização da lactose, formando lactulose, ocorreu como resposta à redução da agitação, ao aumento da carga de catalisador e ao aumento da temperatura. A 433 K, houve uma queda na produção da lactulose, com a possibilidade de hidrólise da mesma, formando traços de galactose que não foram identificados em todas as amostras. Nessa temperatura, a conversão de lactose atingiu 53,51%, o rendimento do lactitol foi de 44,61% e a seletividade para lactitol e lactulose foi de 83,38% e 16,62%, respectivamente. Os parâmetros cinéticos de reação e de equilíbrio de adsorção referentes à lactose, ao lactitol e à lactulose, constam na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção para a hidrogenação do soro. Efeito da temperatura. Condições:  $m_{cat} = 4,2$  g de Ni(14,81% em massa)/C,  $V_L = 0,50$  L, 360 rpm,  $P_{H_2} = 24$  bar,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>.

T	$k_{LAC} \times 10^2$ (L.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$k_{LE} \times 10^2$ (L.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$K_{LAC} \times 10^1$ (L.mol <sup>-1</sup> )	$K_{OL} \times 10^2$ (L.mol <sup>-1</sup> )
403K	1,91	0,13	1,50	4,50
423K	5,98	1,07	1,18	2,60
433K	6,70	2,10	0,79	1,81

Na faixa das três temperaturas foi realizada a avaliação das energias de ativação aparentes das etapas de reação envolvidas na hidrogenação do soro, obtendo-se um valor de 64,21 kJ.mol<sup>-1</sup> para a hidrogenação, praticamente o mesmo para o consumo da lactose pura, e 136,90 kJ.mol<sup>-1</sup> para a isomerização da lactose. As entalpias de adsorção da lactose e do lactitol foram de 28,78 kJ.mol<sup>-1</sup> e 43,22 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados revelaram a elevada quantidade de energia necessária para o processamento do soro, principalmente na direção da isomerização da lactose. Entretanto, os efeitos de adsorção/dessorção na superfície do catalisador foram no sentido de uma maior ordem de grandeza para a adsorção do lactitol (OL), o que sugere sua mais forte adsorção, podendo inibir o processo ou proporcionar sua degradação.

## 4.2 - AVALIAÇÕES DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DA LACTOSE

Reiterando o direcionamento de valorização da lactose, avaliou-se uma segunda via para a sua transformação, desenvolvendo-se os processos de oxidação da lactose e do soro de queijo. Nesta direção, foram realizadas avaliações de dois catalisadores preparados (Pd/SiO<sub>2</sub> e Pd-Bi/C). Em ambos os casos, buscou-se um comportamento efetivo e seletivo, utilizando-se os mesmos parâmetros de operação. O mecanismo reacional do processo foi proposto segundo as etapas constantes da Figura 4.16. As taxas de reação representadas nas equações 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20, consideram as hipóteses de L-H, tomando como base o esquema reacional, admitindo a oxidação direta da lactose em ácido lactobiônico e também a possível isomerização dela em lactulose. Em alguns casos, principalmente com o soro, houve formação de outros produtos (ácidos) que também foram considerados.

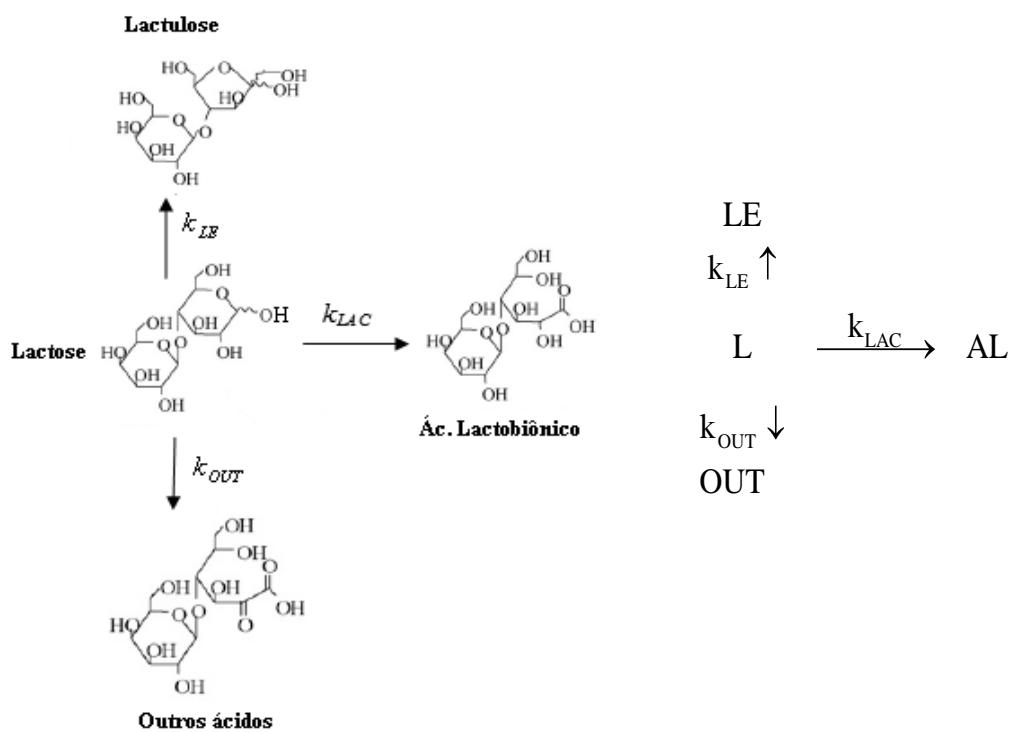


FIGURA 4.16 - Esquema do mecanismo proposto para a reação de oxidação da lactose.

$$r_{LAC} = \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{AL} C_{AL})} + k_{LE} C_{LAC} + \frac{k_{OUT} K_{LAC} C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OUT} C_{OUT}} ; \quad k_{LAC} = \frac{k'' K_{O_2} C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (4.17)$$

$$r_{AL} = \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{AL} C_{AL}} \quad (4.18)$$

$$r_{LE} = k_{LE} C_{LAC} \quad (4.19)$$

$$r_{OUT} = \frac{k_{OUT} K_{LAC} C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OUT} C_{OUT}} ; \quad k_{OUT} = \frac{k''' K_{O_2} C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (4.20)$$

em que,  $r_{LAC}$ ,  $r_{AL}$ ,  $r_{LE}$ ,  $r_{OUT}$  são as taxas de consumo da lactose e formação do ácido lactobiônico, da lactulose e de outros ácidos, respectivamente.  $k_{LAC}$ ,  $k_{LE}$  e  $k_{OUT}$  são as constantes cinéticas das referidas equações.  $K_{LAC}$ ,  $K_{AL}$ ,  $K_{OUT}$ ,  $K_{O_2}$ ,  $C_{LAC}$ ,  $C_{AL}$ ,  $C_{OUT}$  e  $C_{O_2}$ , são as constantes de equilíbrio de adsorção e as concentrações da lactose, do ácido lactobiônico, de outros ácidos e do oxigênio.  $C_{O_2} = P_{O_2} H_{O_2}^{-1}$ , é a concentração do oxigênio em relação à pressão e à constante de Henry.

As taxas de reação expressas foram incluídas nos balanços de massa de cada componente, gerando as equações diferenciais 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24.

$$-\frac{dC_{LAC}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \cdot \left( \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{AL} C_{AL})} + k_{LE} C_{LAC} + \frac{k_{OUT} K_{LAC} C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OUT} C_{OUT})} \right) \quad (4.21)$$

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \cdot \left( \frac{k_{LAC} K_{LAC} C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{AL} C_{AL})} \right) \quad (4.22)$$

$$\frac{dC_{LE}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \cdot k_{LE} C_{LAC} \quad (4.23)$$

$$\frac{dC_{OUT}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \cdot \left( \frac{k_{OUT} K_{LAC} C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OUT} C_{OUT})} \right) \quad (4.24)$$

#### 4.2.1 – Oxidação da lactose em reator de leito de lama com o catalisador de Pd-Bi/C

Optou-se pelo emprego do catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C para a oxidação da lactose, considerando a possibilidade da combinação do paládio, como um metal de excelente atividade e seletividade, e do bismuto como bom promotor e cocatalisador. Os teores dos metais consideraram como referência o trabalho realizado por Belkacemi e Hamoudi (2010), que utilizaram teores semelhantes desses metais, suportados em sílica e obtiveram elevadas conversões de lactose. A concentração do catalisador no sistema reacional foi de 0,50 g de catalisador / 7,50 g de lactose, dando uma razão de 1:15.

Conforme realizado para hidrogenação, a identificação do regime cinético-químico e das baixas resistências à transferência de massa podem ser representados pelos valores na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa com relação à oxidação da lactose.

T	$\mu_{LAC}$ (cP)	$D_{ef, LAC} \times 10^{10} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\phi'_{LAC} \times 10^5$	$k_{LS, LAC} \times 10^4 (\text{m.s}^{-1})$	$f_{ex, LAC} \times 10^6$
323K	16,69	6,52	5,66	2,11	1,15
343K	12,03	9,33	6,10	2,40	1,56
343K	8,91	12,98	7,20	2,71	2,27

Foi confirmado o regime cinético-químico do catalisador, segundo os valores de  $\phi'_L (10^5)$  e as baixas resistências ( $10^{-6}$ ) com relação à oxidação da lactose.

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção tiveram seus valores otimizados, inserindo-se os valores das concentrações obtidos experimentalmente e como valores de inicialização, as constantes calculadas pelo método diferencial aplicado aos balanços de massa das operações. A resolução do sistema composto pelas de equações de balanço recorreu ao método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem, que permitiu a descrição do comportamento cinético dos componentes em função do tempo de operação. As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam as evoluções das concentrações dos componentes envolvidos nas reações do processo de oxidação da lactose, operando em reator de leito de lama. As equações de balanço de massa (4.21 a 4.24), calculadas por método de Runge-Kutta de 4<sup>a</sup> ordem forneceram soluções para as evoluções de concentração dos componentes, as quais foram ajustadas aos dados experimentais, além dos dados cinéticos e de adsorção, otimizados por método de complexo de Box, nas três temperaturas. O cromatograma (Figura 4.20) apresenta os produtos de reação, visualizados via análise de CLAE.

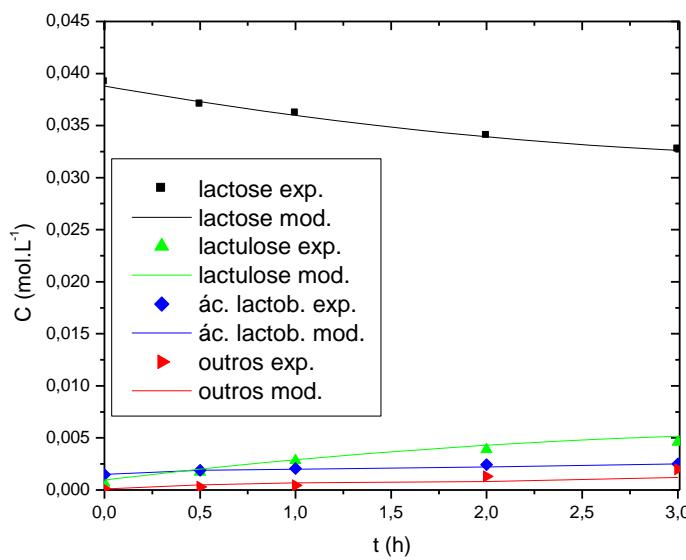


FIGURA 4.17 – Evoluções das concentrações dos componentes do processo de oxidação da lactose. Condições:  $m_{cat} = 0,5$  g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 323K, 700 rpm,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>,  $P_{O_2} = 1$  bar,  $Q_{O_2} = 13,20$  L.h<sup>-1</sup>, pH (meio) = 8 - 9.

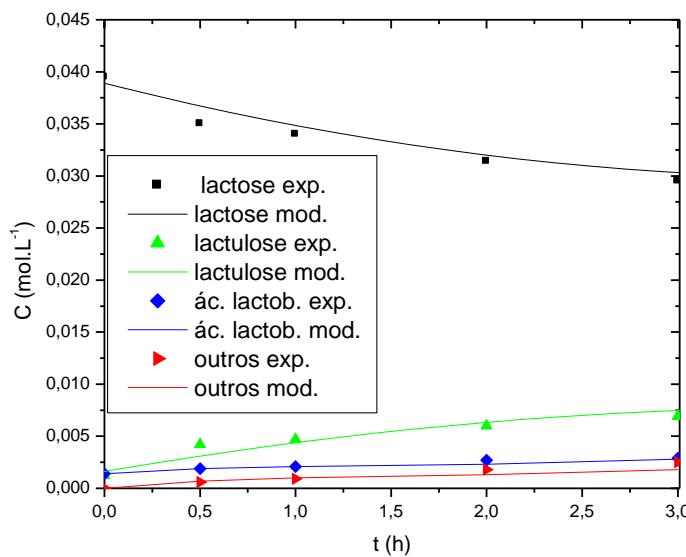


FIGURA 4.18 – Evoluções das concentrações dos componentes do processo de oxidação da lactose. Condições:  $m_{cat} = 0,5$  g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333K, 700 rpm,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>,  $P_{O_2} = 1$  bar,  $Q_{O_2} = 13,20$  L.h<sup>-1</sup>, pH (meio) = 8 - 9.

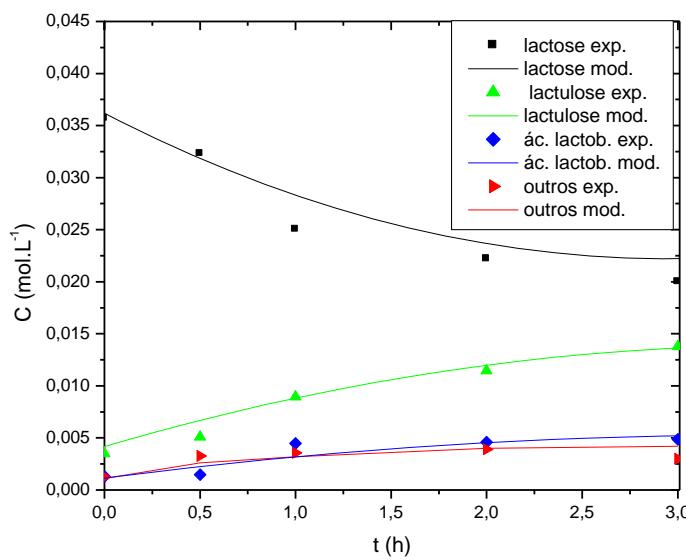


FIGURA 4.19 – Evoluções das concentrações dos componentes do processo de oxidação da lactose. Condições:  $m_{cat} = 0,5$  g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 343K, 700 rpm,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>,  $P_{O_2} = 1$  bar,  $Q_{O_2} = 13,20$  L.h<sup>-1</sup>, pH (meio) = 8 - 9.

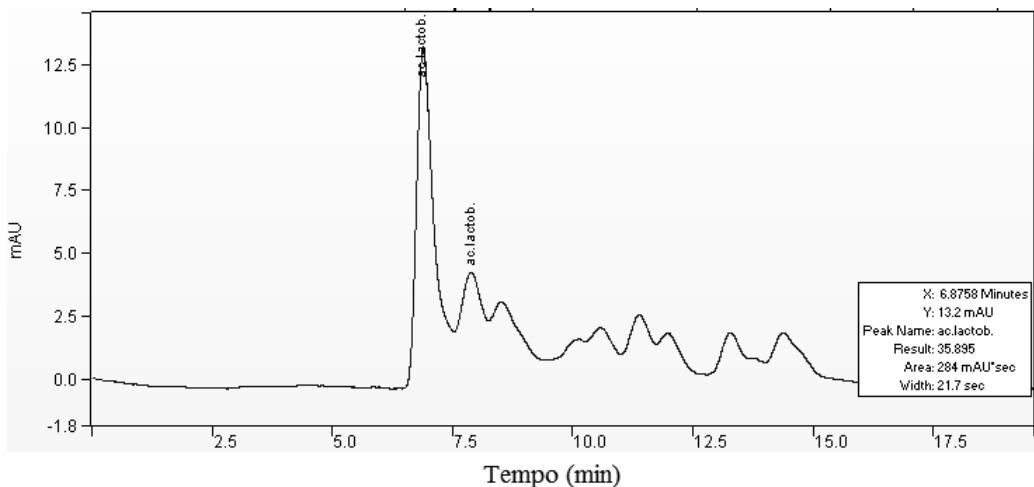


FIGURA 4.20 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, 220 nm, tempos de retenção de 6,87 min e 7,92 min.

Os processamentos representados, obtidos com uma baixa concentração de lactose e de catalisador, proporcionaram conversão de lactose de 58,09%, rendimentos de ácido lactobiônico de 11,43% e seletividade para ácido lactobiônico e lactulose de 27,27% e 61,36%, respectivamente, na temperatura de 343 K. Na Tabela 4.6 estão listados os valores dos parâmetros cinéticos e de adsorção.

TABELA 4.6 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção do processo de oxidação da lactose. Condições:  $m_{cat} = 0,50$  g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $V_L = 0,50$  L, 700 rpm,  $P_{O_2} = 1$  bar,  $C_{LAC,0} = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>.

Parâmetros	323 K	333 K	343 K
$k_{LAC} \times 10^2$ (mol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,80	2,81	4,99
$k_{LE} \times 10^2$ (L.g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	4,35	6,28	12,20
$k_{OUT} \times 10^2$ (mol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,90	3,35	5,99
$K_{LAC} \times 10^1$ (L.mol <sup>-1</sup> )	5,42	4,75	2,99
$K_{AL} \times 10^2$ (L.mol <sup>-1</sup> )	17,00	7,80	5,25
$K_{OUT} \times 10^3$ (L.mol <sup>-1</sup> )	8,59	7,24	4,91

No estudo das energias de ativação aparentes para a oxidação da lactose com o catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C foram obtidos valores de 46,97 kJ.mol<sup>-1</sup> para a oxidação direta da lactose, 47,34 kJ.mol<sup>-1</sup> para a isomerização e 52,98 kJ.mol<sup>-1</sup> para a direção da formação de outros ácidos. Enquanto que as entalpias de adsorção foram de 130,03 kJ.mol<sup>-1</sup>, 54,27 kJ.mol<sup>-1</sup> e 25,65 kJ.mol<sup>-1</sup> para a adsorção da lactose, do ácido lactobiônico e de outros ácidos, respectivamente.

Fazendo-se um estudo da influência da concentração inicial da lactose de 0,14 mol.L<sup>-1</sup> e 0,04 mol.L<sup>-1</sup>, sendo esta última usada nas reações com o soro, percebeu-se que a maior concentração de lactose favorece a reação de oxidação para formar ácido lactobiônico. Por outro lado, o aumento da temperatura conduz à formação de lactulose por isomerização. A hipótese desses dois fatores serem os principais responsáveis pelo aumento de subprodutos foi evidenciada, operando-se com vazão de oxigênio, agitação, pH e razão entre as massas de catalisador e lactose, no meio, mantidos constantes. As Figuras 4.21 e 4.22 mostram as evoluções das produções de ácido lactobiônico e de lactulose nas duas concentrações de lactose a 343 K e 323 K.

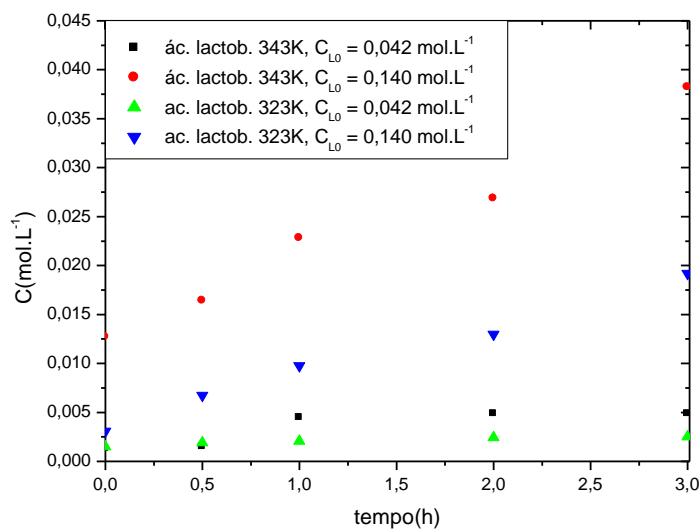


FIGURA 4.21 – Evolução da produção de ácido lactobiônico. Efeito da temperatura e da concentração inicial da lactose. Condições:  $C_{LAC,0} = 0,04$  e  $0,14 \text{ mol/L}$  a  $343 \text{ K}$  e  $323 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ ,  $700 \text{ rpm}$ ,  $Q_{O_2} = 13,20 \text{ L.h}^{-1}$ , pH (meio) = 8 - 9.

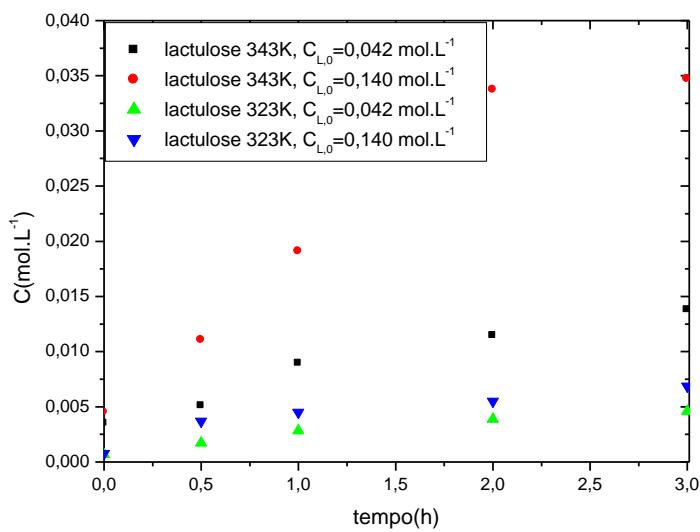


FIGURA 4.22 – Evolução da produção de lactulose. Efeito da temperatura e da concentração inicial da lactose. Condições:  $C_{LAC,0} = 0,04$  e  $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $343 \text{ K}$  e  $323 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ ,  $700 \text{ rpm}$ ,  $Q_{O_2} = 13,20 \text{ L.h}^{-1}$ , pH (meio) = 8 - 9.

#### 4.2.2 - Oxidação do soro em reator de batelada com o catalisador de Pd/SiO<sub>2</sub>

Trabalhos realizados por Karski *et al.*, (2006) com catalisador de paládio (5% em  $m_{cat}/m_L$ ) suportado em sílica, revelaram o grande potencial desse catalisador nas reações de oxidação da lactose. No presente desenvolvimento foram feitas avaliações com um catalisador contendo 0,16% (em massa) de paládio suportado em sílica numa razão de massa de catalisador e massa de lactose de 1:15. Foram processadas as reações de oxidação do soro pré-tratado em batelada sob pressão atmosférica, pH entre 8 e 9, nas temperaturas de 323 a 343 K e borbulhamento de oxigênio numa vazão de 12 – 24 L.h<sup>-1</sup>.

As avaliações catalíticas com o soro de queijo em presença de catalisador de Pd (0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub>, realizados em três temperaturas apresentaram, conforme as Figuras 4.23, 4.24 e 4.25, as evoluções do consumo de lactose e produção do ácido lactobiônico, lactulose e outros ácidos.

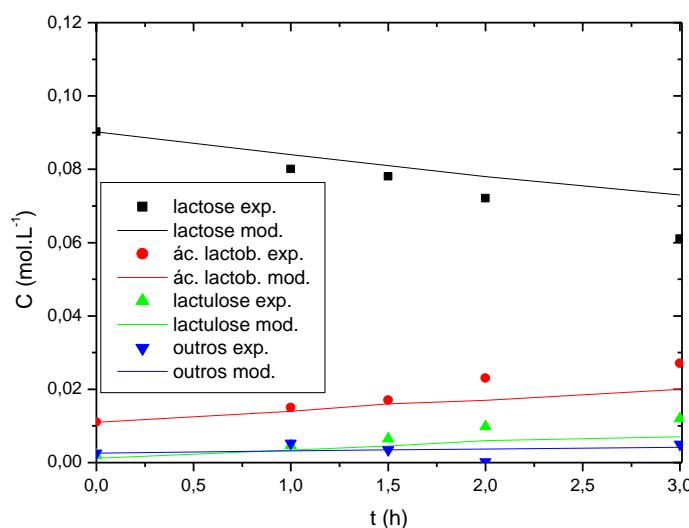


FIGURA 4.23 – Evoluções do consumo de lactose e da produção de ácido lactobiônico, lactulose e outros ácidos. Condições:  $m_{cat} = 1,5$  g de Pd (0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub>, 323 K,  $P_{O_2} = 1$  bar ,  $C_{LAC,0} = 0,11$  mol.L<sup>-1</sup>, 700 rpm,  $Q_{O_2} = 13,20$  L.h<sup>-1</sup>, pH (meio) = 8 - 9.

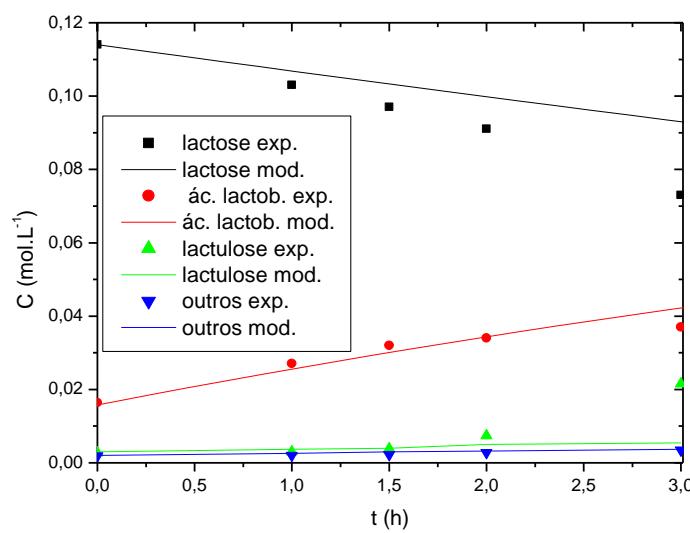


FIGURA 4.24 – Evoluções do consumo de lactose e produção de ácido lactobiônico, lactulose e outros ácidos. Condições:  $m_{cat} = 1,5$  g de Pd (0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub>, 333 K,  $P_{O_2} = 1$  bar ,  $C_{LAC,0} = 0,11$  mol.L<sup>-1</sup>, 700 rpm,  $Q_{O_2}=13,20$  L.h<sup>-1</sup>, pH (meio) = 8 - 9.

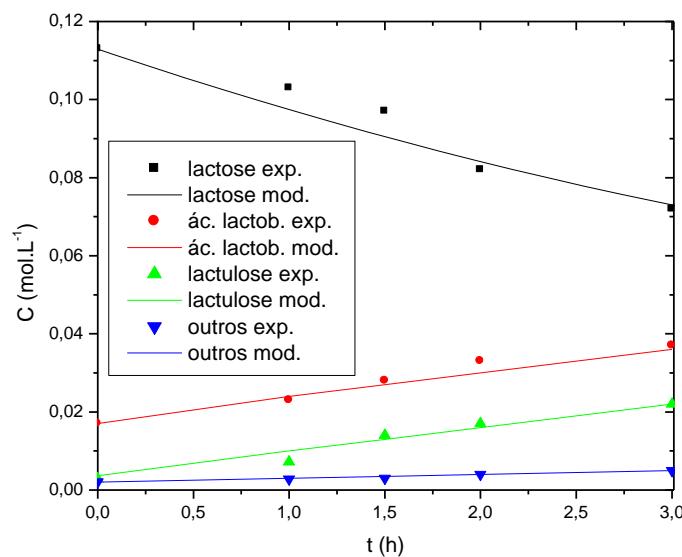


FIGURA 4.25 – Evoluções do consumo de lactose e produção de ácido lactobiônico, lactulose e outros ácidos. Condições:  $m_{cat} = 1,5$  g de Pd (0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub>, 343 K,  $P_{O_2} = 1$  bar ,  $C_{LAC,0} = 0,11$  mol.L<sup>-1</sup>, 700 rpm,  $Q_{O_2}=13,20$  L.h<sup>-1</sup>, pH (meio) = 8 - 9.

O catalisador de Pd(0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub> apresentou-se mais seletivo para a produção de ácido lactobiônico que para a lactulose. A conversão de lactose chegou a 47,06% e o rendimento em ácido lactobiônico em 27,20%. A seletividade do ácido na maior temperatura chegou a 57,81% e para lactulose de 34,37%. A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros cinéticos e de adsorção das evoluções da oxidação do soro.

TABELA 4.7 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção do processo de oxidação do soro.  
Condições:  $m_{cat} = 0,50$  g de Pd(0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub>,  $V_L = 0,50$  L, 700 rpm,  $P_{O_2} = 1$  bar,  $C_{LAC,0} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Parâmetros	323 K	333 K	343 K
$k_{LAC} \times 10^3 (\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1})$	4,99	8,94	12,40
$k_{LE} \times 10^3 (\text{L.g}^{-1}\text{h}^{-1})$	0,88	1,02	8,25
$k_{OUT} \times 10^3 (\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1})$	0,90	1,00	1,71
$K_{LAC} \times 10^1 (\text{L.mol}^{-1})$	9,50	7,68	6,93
$K_{ALX} \times 10^1 (\text{L.mol}^{-1})$	5,47	4,81	1,23
$K_{OUT} \times 10^1 (\text{L.mol}^{-1})$	6,98	5,73	4,14

As avaliações com os catalisadores de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C e Pd(0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub> serviram para mostrar a influência da temperatura, da concentração inicial de lactose e do teor de paládio no material e do suporte sobre os processos oxidantes em relação à lactose pura e à lactose contida no soro de queijo. Foi visto que o aumento da temperatura favorece a conversão da lactose em todos os casos, entretanto, quando se trata de soro, ela também favorece a etapa de isomerização; Mostrou-se que com o aumento no teor de paládio, como no caso do catalisador de Pd(0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub>, é possível converter mais lactose em ácido lactobiônico, pois nesse caso ele se apresenta bem mais seletivo, evitando a ocorrência de reações paralelas que elevam a quantidade de subprodutos no meio.

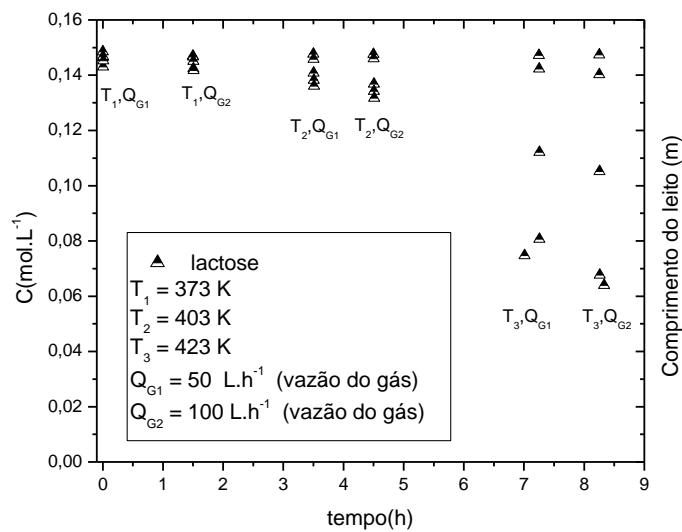
## **CAPÍTULO 5 – MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS**

## 5 - MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LACTOSE EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

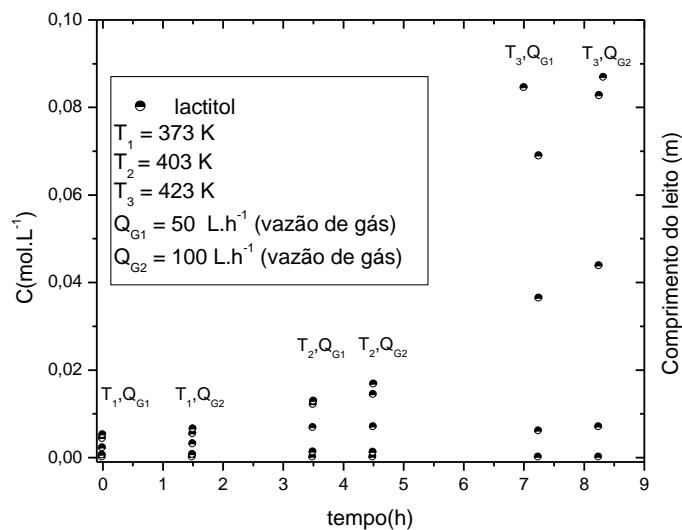
Sob condições isotérmicas e em regime estacionário foram formuladas as equações de modelo referentes às operações dos processos de hidrogenação e oxidação realizados em reator contínuo de leito fixo com escoamento do tipo gotejante. As representações dos processos, com base nas evidências experimentais, consideraram para o processo de hidrogenação da lactose pura os componentes: lactose e lactitol, enquanto que para a lactose do soro foi acrescentada a lactulose. As representações do processo de oxidação consideraram os componentes: lactose, ácido lactobiônico e outros produtos de menores teores. As equações dos balanços de massa, compõe o sistema de equações, comportam parâmetros físicos e constantes cinéticas e de adsorção, cujas ordens de grandeza foram determinadas por ajustes dos dados obtidos nos ensaios em batelada. As soluções das equações dos modelos foram validadas com os resultados dos perfis estacionários experimentais.

### 5.1 – VISUALIZAÇÃO E COMPROVAÇÃO DO REGIME ESTACIONÁRIO E DO FLUXO GOTEJANTE

Previamente a todas as operações e após as tomadas de amostras foi necessário aguardar repetições de níveis de concentração para garantir que o sistema atingisse novamente o regime estacionário; momento no qual a vazão do gás, sob pressão, juntamente com a vazão do líquido, na temperatura desejada, ambos em fluxo contínuo, descendente e cocorrente se estabilizam. A exemplo do que foi realizado em todas as operações a fim de manter o regime estacionário, pôde-se destacar o consumo de lactose e a formação de lactitol na hidrogenação da lactose (Figura 5.1) e o consumo da lactose e formação do ácido lactobiônico na oxidação da lactose (Figura 5.2), em meio à variação da vazão dos gases ( $H_2$  e  $O_2$ ) e da temperatura, ao longo do reator (0 – 0,80 m), segundo a localização das válvulas de amostragem, em função do tempo de reação.

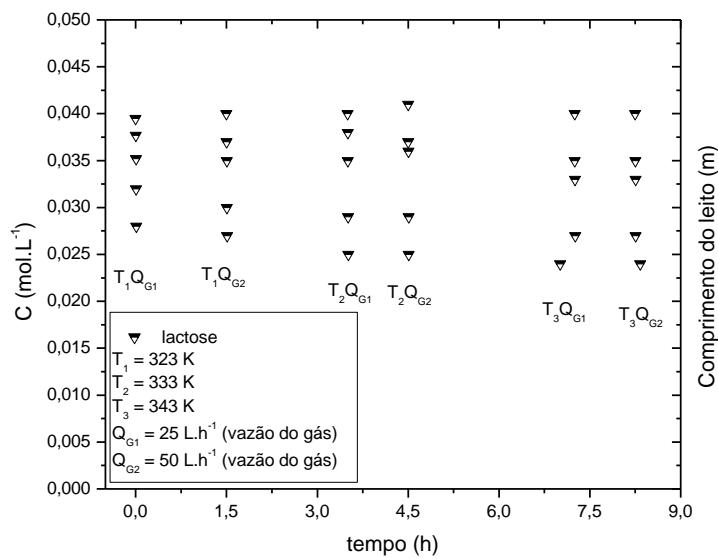


(a)

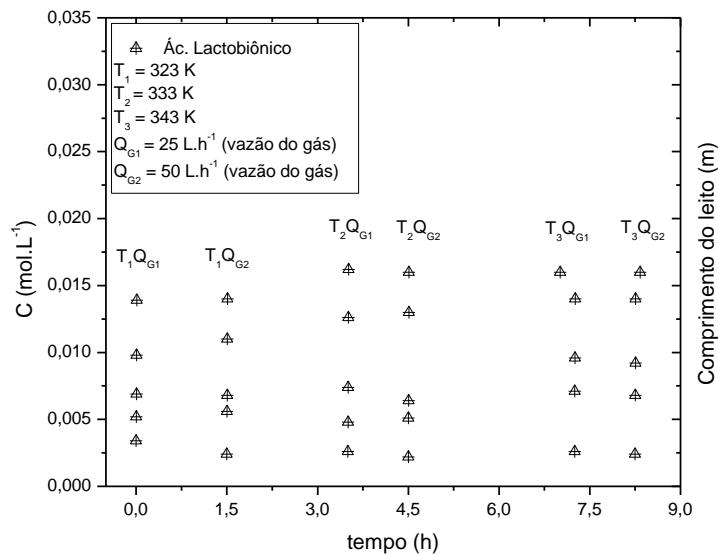


(b)

FIGURA 5.1 – Consumo da lactose (a) e produção do lactitol (b) em função da temperatura e da vazão do gás em relação ao tempo (demonstrando o regime estacionário) durante a hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante.



(a)



(b)

Figura 5.2 – Consumo da lactose (a) e produção do ácido lactobiônico (b) em função da temperatura e da vazão do gás em relação ao tempo (demonstrando o regime estacionário) durante a oxidação da lactose em reator de leito gotejante.

Durante as operações de hidrogenação e oxidação da lactose em reator de leito gotejante, as tomadas de amostras referentes a cada reação, realizadas ao longo do leito demonstram, através das figuras acima, na parte (a) o perfil de concentração da lactose e na parte (b) o perfil de concentração do lactitol ou do ácido lactobiônico, respectivamente. Em ambos os casos, praticamente o perfil de concentração foi linear, nas condições  $T_1, Q_{G1}$ ;  $T_1, Q_{G2}$ ;  $T_2, Q_{G1}$ ;  $T_2, Q_{G2}$ ;  $T_3, Q_{G1}$  e  $T_3, Q_{G2}$ , ou seja, variou-se três temperaturas ( $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ ) e duas vazões de gás ( $Q_{G1}$  e  $Q_{G2}$ ) durante os processos globais que duraram em média 8 h, cada. De acordo com cada par ( $T_i, Q_j$ ) foi percebido o consumo da lactose (a) e a produção de lactitol ou do ácido lactobiônico (b) ao longo do reator.

Com relação ao tipo de escoamento, alguns autores desenvolveram gráficos para classificar os dois principais fluxos praticados em leitos fixos, o gotejante e o pulsante. Então, de acordo com as velocidades mássicas das fases líquida e gasosa ( $L$  e  $G$ ), que consideram as velocidades ( $u_L$  e  $u_G$ ) e as densidades do líquido ( $\rho_L$ ) e do gás ( $\rho_G$ ), respectivamente, foram inseridos nas Figuras 5.3 e 5.4, referentes tanto às operações de hidrogenação quanto de oxidação.

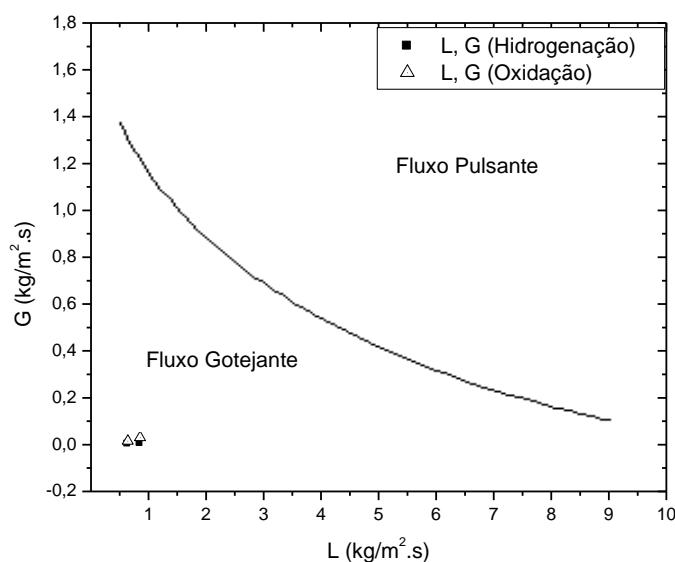


FIGURA 5.3 – Regiões limite entre regimes de fluxos gotejante e pulsante no reator de leito fixo a partir das velocidades de líquido e gás nas reações de hidrogenação e oxidação (DANKWORTH e SUNDARESAN, 1989).

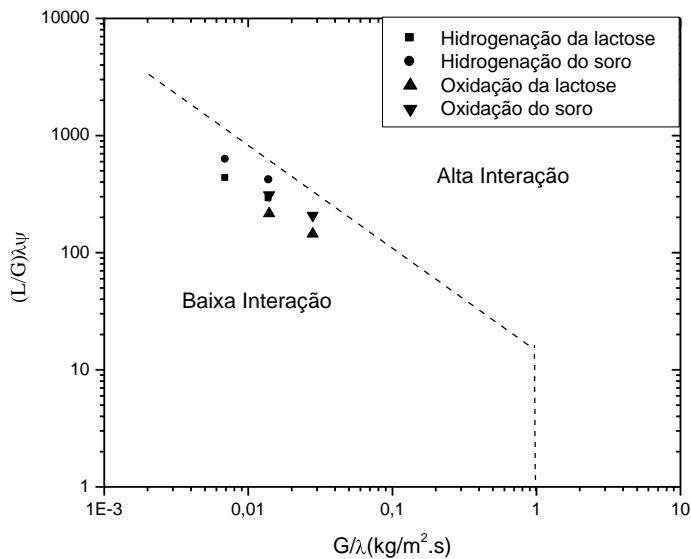


FIGURA 5.4 – Localização dos tipos de escoamento com interação das operações dos processos de hidrogenação e oxidação. Diagrama de escoamentos com interação (TOSUN, 1984).

Então, de acordo com o que foi exposto, pode-se observar que todas as operações estiveram dentro do limite considerado pelos autores para um escoamento do tipo gotejante.

## 5.2 – MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE

Os balanços de massa das operações isotérmicas, conduzidas em regime estacionário, constituindo a modelagem do processo de hidrogenação da lactose, consideraram em um primeiro caso apenas a produção direta do lactitol. Portanto, um sistema de duas equações foi formulado conforme as Equações 5.1 e 5.2, para descrever esse processo. Entretanto, no caso das operações com o soro de queijo, houve uma complementação desse sistema com a Equação 5.3 para representar a reação paralela de isomerização da lactose, produzindo lactulose. De um modo geral, as equações de balanço de massa consideraram dispersão axial ao longo do reator, efeito de convecção forçada e taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood para cada componente.

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{LAC}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{LAC}}{dz} - \eta_{LAC} \left( \frac{k_{LAC}^* C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OL} C_{OL}} + \rho_{cat} k_{LE} C_{LAC} \right) = 0; \\ k_{LAC}^* = \frac{k_{LAC} K_{H_2} P_{H_2} \rho_{cat}}{H_{H_2}} \quad (5.1)$$

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{OL}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{OL}}{dz} + \eta_{OL} \left( \frac{k_{LAC}^* C_{LAC}}{1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OL} C_{OL}} \right) = 0 \quad (5.2)$$

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{LE}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{LE}}{dz} + \eta_{LE} \rho_{cat} k_{LE} C_{LAC} = 0 \quad (5.3)$$

As condições de contorno utilizadas para a resolução do sistema são dadas pelas Eq. 5.4 e 5.5:

$$z = 0 \quad C_{LAC}^- = C_{LAC}^+ - \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{LAC}}{dz}; \quad C_{LE} = \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{LE}}{dz}; \quad C_{OL} = \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{OL}}{dz} \quad (5.4)$$

$$z = Z \quad \frac{dC_{LAC}}{dz} = \frac{dC_{LE}}{dz} = \frac{dC_{OL}}{dz} = 0 \quad (5.5)$$

em que,  $D_{ax}$  e  $u_L$  são a dispersão axial e a velocidade superficial da fase líquida. O termo de reação nas Equações 5.1 e 5.2 apresenta  $k_{LAC}^*$  como a pseudo-constante de velocidade de reação aparente, proveniente da Equação de modelo 4.9, admitindo-se baixas concentrações de lactose no meio e fraca adsorção do lactitol.  $\eta_{LAC}$ ,  $\eta_{LE}$  e  $\eta_{OL}$  são os fatores de efetividade para lactose, lactulose e lactitol, respectivamente.

A Equação 5.6 descreve o fator de efetividade desenvolvido por Sakornwimon e Sylvester (1982), que depende do fator de molhabilidade ( $f_e$ ), do número de Sherwood ( $Sh_L$ ) (Equação 5.7) e do módulo de Thiele ( $\phi$ ). Considerou-se também a correlação de Burgardt *et al.* (1990) para o fator de molhabilidade (Equação 5.8), que relaciona as velocidades mássicas do líquido e do gás ( $L$ ,  $G$ ), respectivamente.

$$\eta = \frac{f_e / \phi \left[ \coth 3\phi/f_e - f_e/3\phi \right]}{1 + \phi/Sh_L \left[ \coth 3\phi/f_e - f_e/3\phi \right]} \quad (5.6)$$

$$Sh_L = \frac{k_{LS} d_p}{D_{AB}} \quad (5.7)$$

$$f_e = 0,0381 L^{0,222} G^{-0,083} d_p^{-0,373} \quad (5.8)$$

Entretanto, para o cálculo do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ( $k_{LS}$ ), considerou-se a Equação 5.9 de Baussaron *et al.* (2007b), que relaciona o fator de molhabilidade ( $f_e$ ) e os números de Sherwood e Schmidt (Equação 5.10), além do número de Reynolds (Equação 5.11), com base em sistemas com escoamentos em regime gotejante e velocidades superficiais de líquido  $u_L < 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ , admitindo-se ainda a ocorrência de molhamento parcial do leito.

$$f_e Sh_L = 8,58 \times 10^{-4} \left( \frac{\text{Re}_L}{h_L} \right)^{1,91} Sc_L^{1/3} \quad (5.9)$$

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AB}} \quad (5.10)$$

$$\text{Re}_L = \frac{u_L d_p \rho_L}{\mu_L} \quad (5.11)$$

Os valores de  $k_{LS}$ ,  $Sh_L$  e  $Sc_L$  nas condições praticadas nas operações contínuas de hidrogenação da lactose estão relacionados na Tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Valores dos parâmetros hidrodinâmicos dos processos de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. ( $L = 0,64 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$  e  $G = 0,002 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$ ).

Temperatura	$k_{LS} \times 10^7 (\text{m.s}^{-1})$	$Sh_L$	$Sc_L \times 10^{-4}$
373 K	0,37	1,33	3,09
403 K	1,69	2,96	0,79
423 K	4,03	4,62	0,35

Na resolução dos balanços de massa referentes à hidrogenação da lactose pura em regime de leito gotejante, recorreu-se aos valores dos módulos de Thiele, calculados a partir das taxas de reação aparente; aos valores da Tabela 5.2, para dispersão axial ( $D_{ax}$ ) e retenção líquida ( $h_L$ ), obtidos por estudo de distribuição de tempos de residência (DTR) efetuado por Maranhão (2001), consideradas as velocidades superficiais de líquido e de gás de  $u_L = 6,42 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  e  $u_G = 2,14 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ , respectivamente. Os fatores de efetividade para a lactose e para o lactitol estão apresentados na Tabela 5.3,

sob operações em três diferentes temperaturas, tendo-se avaliado os valores dos módulos de Thiele, calculados a partir das taxas de reação aparente.

TABELA 5.2 – Parâmetros obtidos por otimização das curvas de distribuição de tempos de residência para  $u_G = 2,13 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ . Traçador: gluconato de sódio.

$u_L \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$	$D_{ax} \times 10^4 (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$h_L$
0,60	3,66	0,15
1,00	3,52	0,17
1,50	3,35	0,19

Fonte: Maranhão (2001).

TABELA 5.3 – Módulos de Thiele e fatores de efetividade na entrada e saída do leito, estimados para os processos contínuos de hidrogenação da lactose.  $f_e = 0,43$ .

Temperatura	$\phi_{LAC,0}$	$\phi_{LAC}$	$\phi_{OL}$	$\eta_{LAC,0}$	$\eta_{LAC}$	$\eta_{OL}$
373 K	0,67	0,68	3,32	0,37	0,36	0,04
403 K	0,85	0,86	2,88	0,35	0,33	0,07
423 K	0,96	1,19	1,60	0,32	0,26	0,19

Os valores dos módulos de Thiele apresentam efeitos difusivos que refletiram nos correspondentes fatores de efetividade em regime de leito gotejante. Os resultados indicam regimes de funcionamento do catalisador de intermediário a difusivo, com  $\eta_{LAC} = 0,32 - 0,37$  e  $\eta_{OL} = 0,04 - 0,19$ .

O processo contínuo de hidrogenação da lactose pura foi operado em três temperaturas (373K, 403K, 423 K) e duas vazões de gás (50 L.h<sup>-1</sup> e 100 L.h<sup>-1</sup>), mantendo-se pressão de hidrogênio em 10 bar e a vazão de líquido em 2 L.h<sup>-1</sup>. Operou-se durante um período de 8 h, coletando-se amostras ao longo do reator. Cerca de 30 min foi o tempo médio para se atingir o estado estacionário. Ensaios iniciais indicaram que a mudança na vazão de gás na faixa de operação (100 L.h<sup>-1</sup>) não foi um fator relevante para se aumentar a produção do lactitol, por isso foi considerada apenas

a vazão de  $50 \text{ L.h}^{-1}$ , para a representação dos perfis. A Figura 5.5 retrata as proximidades dos perfis de concentração ao longo do reator com a mudança da vazão do gás. Resultados similares referentes ao consumo da lactose e à produção do lactitol ao longo do leito foram confirmados.

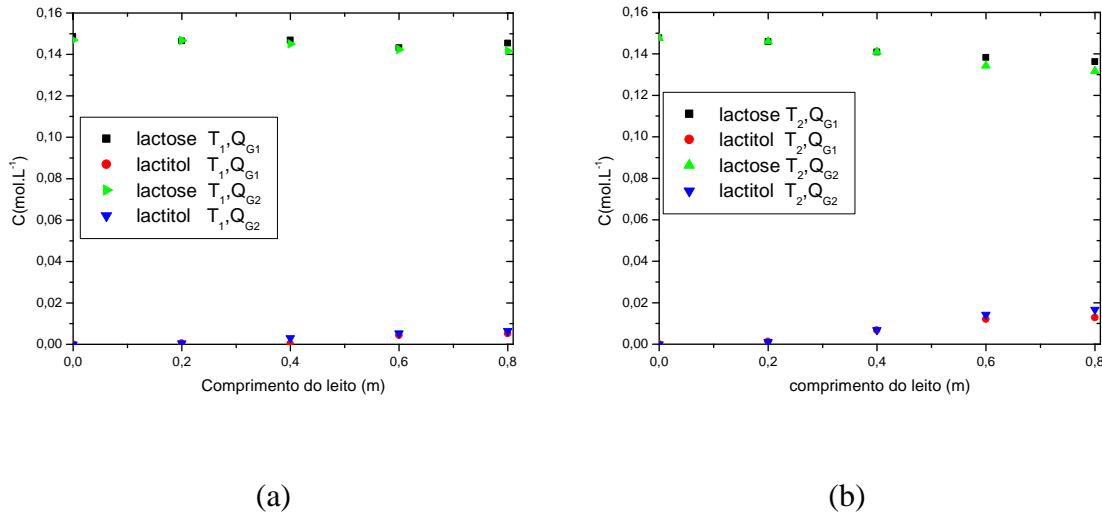


FIGURA 5.5 – Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. Efeito da vazão do gás. Condições:  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81\% em massa)/C}$ ,  $P_{H_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_G = 50 \text{ L.h}^{-1}$  (Q1) e  $100 \text{ L.h}^{-1}$  (Q2),  $T_1 = 373\text{K}$  (a) e  $T_2 = 403\text{K}$  (b).

Nas operações contínuas com a lactose pura, assim como no regime descontínuo, pôde-se destacar a seletividade do catalisador de Ni(14,81% em massa)/C para a produção de lactitol. As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 representam, através dos perfis de consumo da lactose e da produção do lactitol, a validação dos modelos desenvolvidos para a hidrogenação direta da lactose formando lactitol.

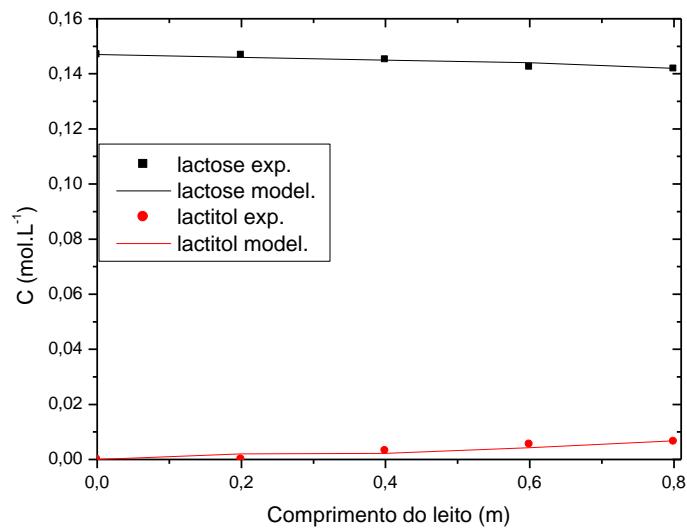


FIGURA 5.6 - Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante.  
Condições:  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 373\text{K}$ ,  $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81\% em massa)/C}$ ,  $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ ,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

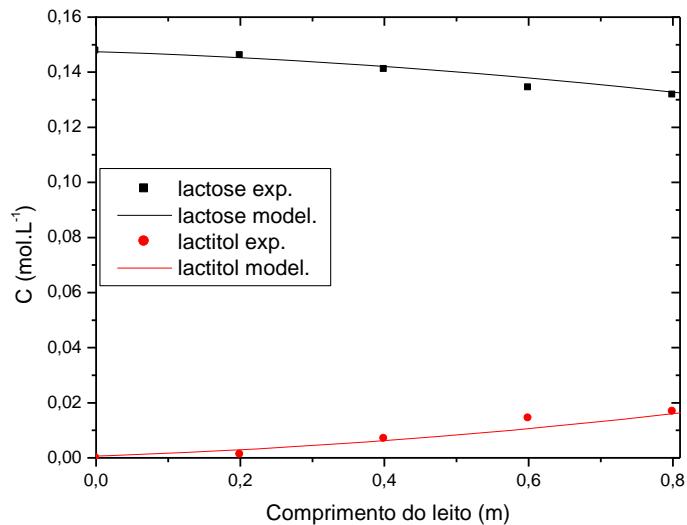


FIGURA 5.7 - Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante.  
Condições:  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 403\text{K}$ ,  $m_{cat} = 750 \text{ g de Ni(14,81\% em massa)/C}$ ,  $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ ,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

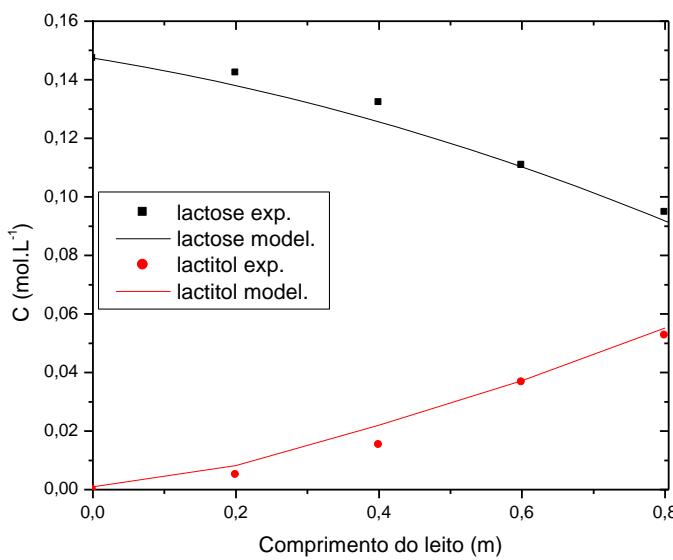


FIGURA 5.8 - Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante.

Condições:  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 423\text{K}$ ,  $m_{cat} = 750 \text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ ,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

A hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante apresentou-se seletiva para a produção do lactitol, tendo-se obtido por predição e de forma experimental uma conversão da lactose de 35,66% e um rendimento em lactitol de 35,71%, na saída do reator.

Para a hidrogenação do soro em reator de leito gotejante foram calculados também os valores de  $k_{LS}$ ,  $Sh_L$  e  $Sc_L$  de acordo com a Tabela 5.4. Para representar o comportamento do catalisador em regime contínuo também foram calculados os módulos de Thiele e os fatores de efetividade na entrada e saída do leito para as três temperaturas aplicadas, conforme apresentado na Tabela 5.5.

TABELA 5.4 – Valores dos parâmetros hidrodinâmicos dos processos de hidrogenação do soro em reator de leito gotejante. Condições: ( $L = 0,64 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$  e  $G = 0,002 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$ ).

Temperatura	$k_{LS} \times 10^7 (\text{m.s}^{-1})$	$Sh_L$	$Sc_L \times 10^{-4}$
403 K	1,66	2,99	0,81
423 K	3,98	4,78	0,39
433 K	5,89	5,82	0,25

TABELA 5.5 – Módulos de Thiele e fatores de efetividade na entrada e saída do leito, estimados para os processos contínuos de hidrogenação do soro.  $f_e = 0,43$ .

T	$\phi_{LAC,0}$	$\phi_{LAC}$	$\phi_{OL}$	$\eta_{LAC,0}$	$\eta_{LAC}$	$\eta_{OL}$
403 K	0,46	0,48	1,35	0,58	0,56	0,20
423 K	0,63	0,71	1,13	0,48	0,43	0,27
433 K	0,82	0,95	0,90	0,38	0,34	0,35

Assim como foi demonstrado antes, mais uma vez o comportamento do catalisador em regime contínuo apresenta-se como difusivo, conforme os valores dos fatores de efetividade para a lactose  $\eta_{LAC} = 0,34 - 0,56$  e para o lactitol  $\eta_{OL} = 0,20 - 0,35$ .

Para as operações com a lactose do soro de queijo em reator de leito gotejante, adotando-se o mesmo procedimento do processamento da lactose e considerando a etapa de isomerização da lactose, buscou-se representar os perfis de concentração ao longo do sistema. Foram calculados os balanços de massa, adotando-se o valor de dispersão axial (Tabela 5.2) e dos fatores de efetividade (Tabela 5.5), a fim de obter os perfis de concentração teóricos.

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 representam os perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação catalítica do soro em reator de leito gotejante.

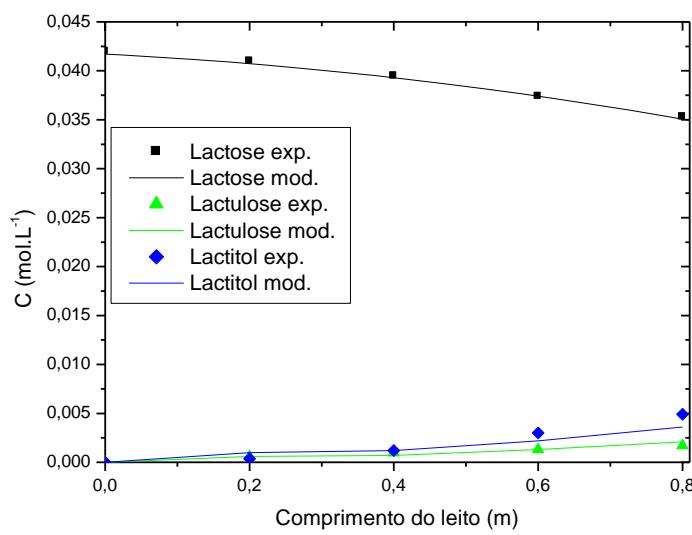


FIGURA 5.9 - Hidrogenação da lactose do soro de queijo em reator de leito gotejante. Condições:  $C_{LAC,0} = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 403\text{K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ ,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

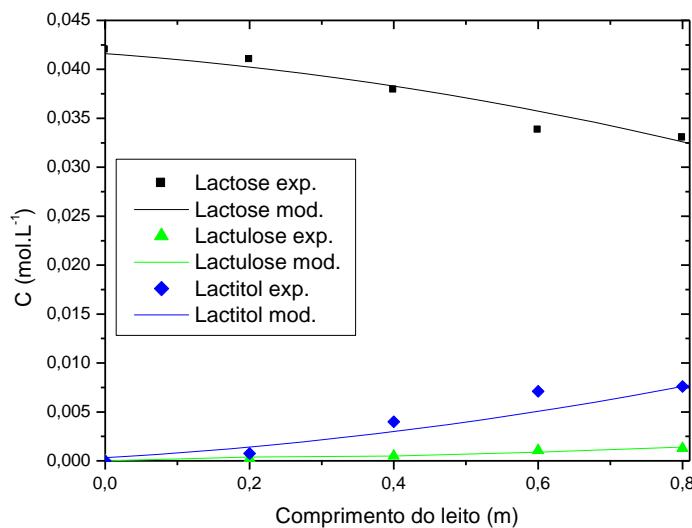


FIGURA 5.10 - Hidrogenação da lactose do soro de queijo em reator de leito gotejante. Condições:  $C_{LAC,0} = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 423\text{K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Ni(14,81% em massa em massa)/C,  $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ ,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

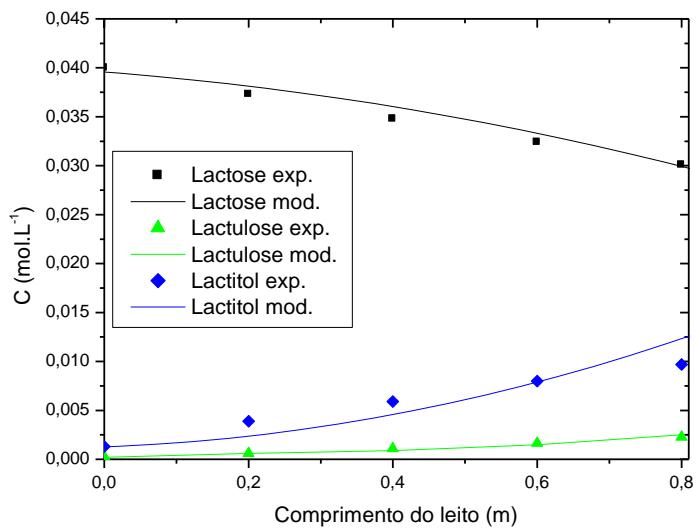


FIGURA 5.11 - Hidrogenação da lactose do soro de queijo em reator de leito gotejante. Condições:  $C_{LAC,0} = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 433\text{K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ ,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

Foi observado na operação com o soro, a exemplo das operações em batelada, o surgimento da lactulose como produto de uma reação paralela de isomerização da lactose. Portanto, segundo o modelo e de forma experimental, atingiu-se na saída do reator, uma conversão de lactose de 29,28%, rendimentos do lactitol de 29,76% e de lactulose de 5,95%, com a seletividade do lactitol, no nível de 93,98%. Para demonstrar o potencial de conversão da lactose e de rendimentos do lactitol em reator de leito gotejante, segundo as operações de hidrogenação da lactose, acrescentam-se as Figuras 5.12 e 5.13.

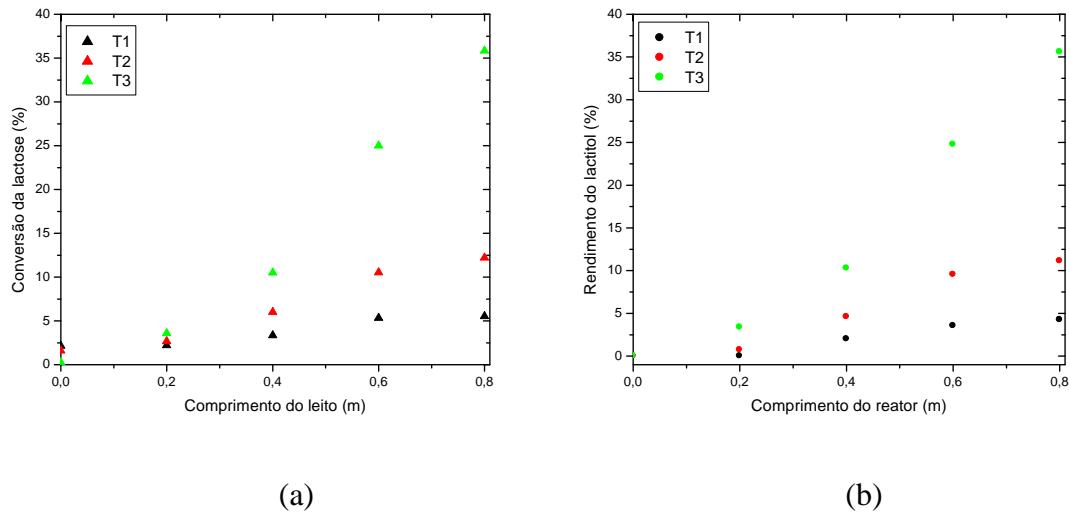


FIGURA 5.12- Hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do lactitol (b). Condições:  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T1 = 373 \text{ K}$ ,  $T2=403 \text{ K}$ ,  $T3 = 423 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , 10 bar,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

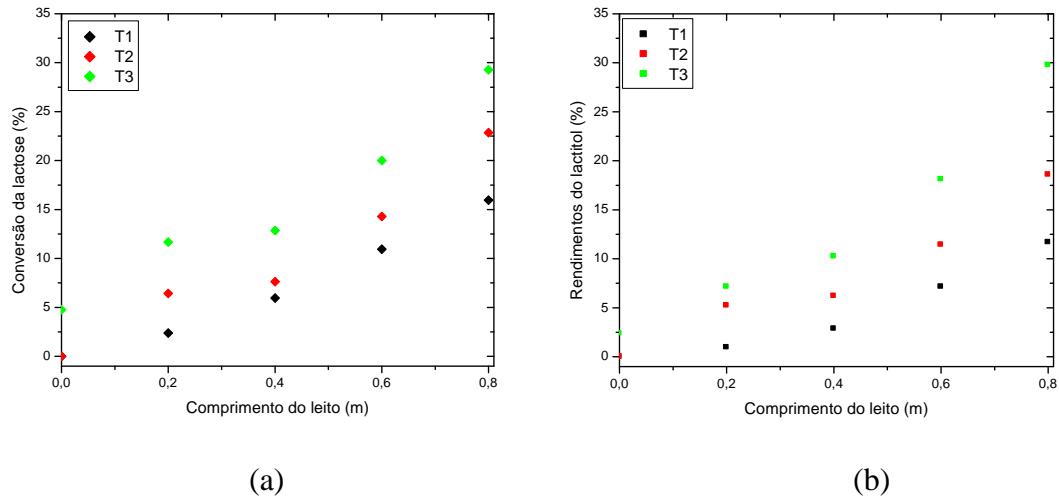


FIGURA 5.13- Hidrogenação do soro em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do lactitol (b). Condições:  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T1=403 \text{ K}$ ,  $T2=423 \text{ K}$ ,  $T3 = 433 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g de Ni(14,81% em massa)/C}$ , 10 bar,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

### 5.3 – MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DA LACTOSE

As condições operacionais empregadas na condução dos processos de oxidação da lactose em reator de leito gotejante tomaram como base as indicações obtidas nas operações em batelada. A princípio, adicionou-se NaOH (0,5M) à solução de lactose ou ao soro, até se atingir um pH entre 8 e 9. As temperaturas praticadas foram de 323 K, 333 K e 343 K, sob pressão de oxigênio de 8 bar, com vazão de líquido de 2 L.h<sup>-1</sup> e vazões de gás de 25 L.h<sup>-1</sup> e 50 L.h<sup>-1</sup>. Entretanto, assim como na hidrogenação, esta alteração de vazão não foi significante para se observar mudanças de conversão ou de rendimentos. Por isso, os resultados apresentados se referem apenas à vazão de gás de 25 L.h<sup>-1</sup>.

Os modelos aplicados aos processos de oxidação em reator contínuo foram desenvolvidos com a inclusão das taxas de reação da lactose, do ácido lactobiônico e dos outros produtos (ácido lático e outros ácidos). O catalisador selecionado para o processo contínuo foi o de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C. As Equações 5.9, 5.10 e 5.11 representam os balanços de massa desenvolvidos para os componentes presentes nas etapas das reações de oxidação. As Equações 5.12 e 5.13 são as condições de contorno consideradas para as operações contínuas.

$$Dax \frac{d^2 C_{LAC}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{LAC}}{dz} - \eta_{LAC} \left( \frac{k_{LAC}^{**} C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{AL} C_{AL})} + \frac{k_{OUT}^* C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OUT} C_{OUT})} \right) = 0; \quad (5.9)$$

$$k_{LAC}^{**} = \frac{k_{LAC} K_{O_2} P_{O_2} \rho_{cat}}{H_{O_2}}$$

$$Dax \frac{d^2 C_{AL}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{AL}}{dz} + \eta_{AL} \left( \frac{k_{LAC}^{**} C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{AL} C_{AL})} \right) = 0 \quad (5.10)$$

$$Dax \frac{d^2 C_{OUT}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{OUT}}{dz} + \eta_{OUT} \left( \frac{k_{OUT}^* C_{LAC}}{(1 + K_{LAC} C_{LAC} + K_{OUT} C_{OUT})} \right) = 0 ; \quad k_{OUT}^* = \frac{k_{OUT} K_{O_2} P_{O_2} \rho_{cat}}{H_{O_2}} \quad (5.11)$$

Condições de contorno aplicadas aos modelos de oxidação:

$$z = 0 \quad C_{LAC}^- = C_{LAC}^+ - \frac{Dax}{u_L} \frac{dC_{LAC}}{dz}; \quad C_{AL} = \frac{Dax}{u_L} \frac{dC_{AL}}{dz}; \quad C_{OUT} = \frac{Dax}{u_L} \frac{dC_{OUT}}{dz} \quad (5.12)$$

$$z = Z \quad \frac{dC_{LAC}}{dz} = \frac{dC_{AL}}{dz} = \frac{dC_{OUT}}{dz} = 0 \quad (5.13)$$

em que,  $C_{LAC}$ ,  $C_{AL}$  e  $C_{OUT}$ ,  $\eta_{LAC}$ ,  $\eta_{AL}$  e  $\eta_{OUT}$  são as concentrações e os fatores de efetividade para lactose, ácido lactobiônico e de outros ácidos, respectivamente.

Nas condições praticadas nas operações de oxidação da lactose, os parâmetros  $k_{LS}$ ,  $Sh_L$  e  $Sc_L$  assumiram os valores listados na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 – Valores dos parâmetros hidrodinâmicos dos processos de oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Condições: ( $L = 0,64 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$  e  $G = 0,03 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^2$ ).

Temperatura	$k_{LS} \times 10^7 (\text{m.s}^{-1})$	$Sh_L$	$Sc_L \times 10^{-4}$
323 K	0,14	0,10	2,56
333 K	0,31	0,16	1,29
343 K	0,65	0,24	0,69

Mantendo a mesma de linha de cálculo para a resolução dos modelos contínuos, referentes à lactose, ácido lactobiônico e outros ácidos, a Tabela 5.7 apresenta os valores de módulo de Thiele e fatores de efetividade dos citados componentes, considerando ainda os valores de dispersão axial e retenção líquida citados na Tabela 5.2.

TABELA 5.7 – Módulos de Thiele e fatores de efetividade na entrada e saída do leito, estimados para os processos contínuos de oxidação da lactose, admitindo  $f_e = 0,34$ .

T (K)	$\phi_{LAC,0}$	$\phi_{LAC}$	$\phi_{AL,0}$	$\phi_{AL}$	$\phi_{OUT}$	$\eta_{LAC,0}$	$\eta_{LAC}$	$\eta_{AL,0}$	$\eta_{AL}$	$\eta_{OUT}$
323	0,08	0,10	0,29	0,14	0,48	0,79	0,74	0,26	0,36	0,12
333	0,13	0,16	0,34	0,14	0,47	0,74	0,63	0,28	0,69	0,15
343	0,14	0,19	0,38	0,15	0,40	0,74	0,61	0,32	0,71	0,51

Os resultados indicam regimes de funcionamento do catalisador do tipo difusivo, com  $\eta_{LAC}=0,61-0,74$ ,  $\eta_{AL}=0,36-0,71$  e  $\eta_{OUT}=0,12-0,51$ .

Nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 estão representados os perfis axiais de concentração para a oxidação da lactose em leito gotejante.

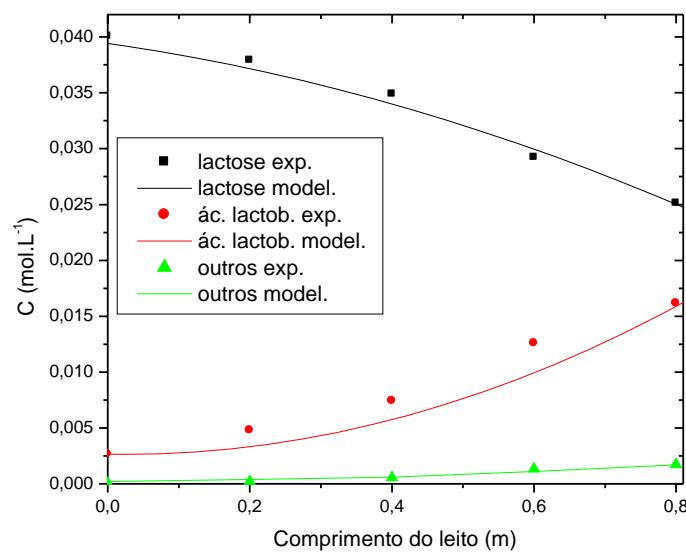
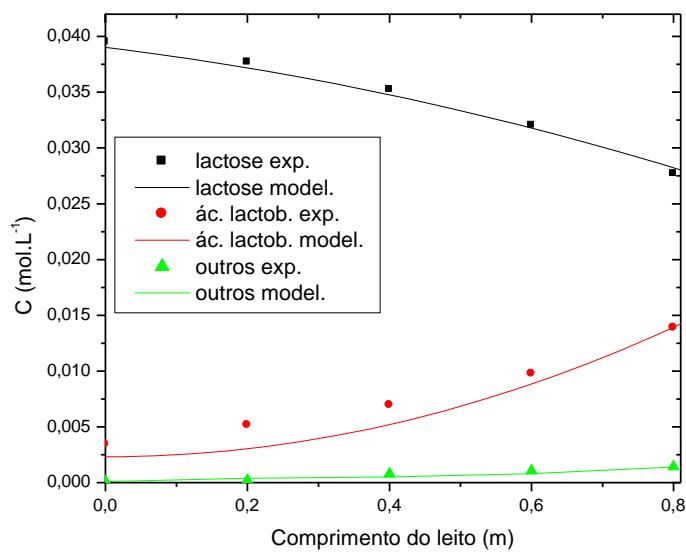


FIGURA 5.15 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Condições:  $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=333 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .

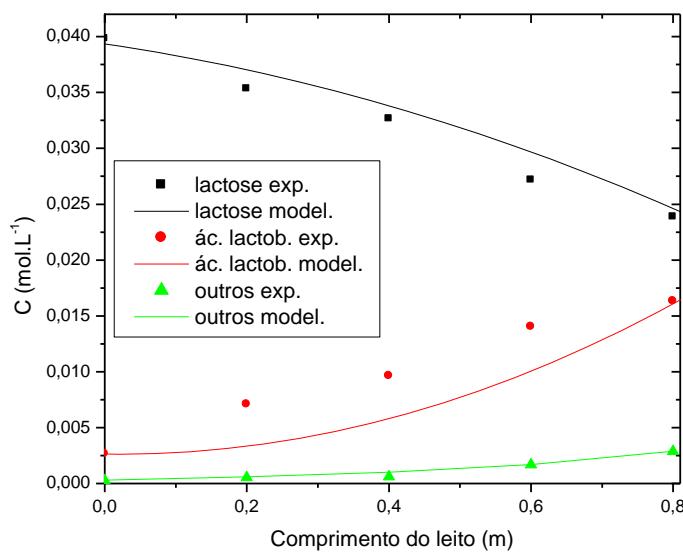


FIGURA 5.16 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante.  
 Condições:  $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=343 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}}=750 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{H_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

O processamento catalítico-oxidativo da lactose no reator contínuo ocorreu de forma a se identificar um bom desempenho do catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C. Foram atingidos, na saída do reator, níveis de conversão da lactose de 44,19% e uma seletividade para o ácido lactobiônico de 84,21% a 343 K. Portanto, esses resultados indicaram que o processo de oxidação da lactose em reator de leito gotejante ocorreu de acordo com os mecanismos constatados de oxidação direta da lactose, segundo os quais se formou o ácido lactobiônico e paralelamente a formação de outros ácidos, dentre eles, traços do ácido láctico e de outros que não foram identificados cromatograficamente dentre os padrões analisados.

Na seqüência, tendo em vista a possibilidade de processar lactose no reator de leito gotejante, procederam-se as operações de oxidação do soro de queijo nas mesmas condições praticadas com a lactose pura. Constam nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 os perfis axiais de concentração dos reagentes e produtos presentes nos meios reacionais.

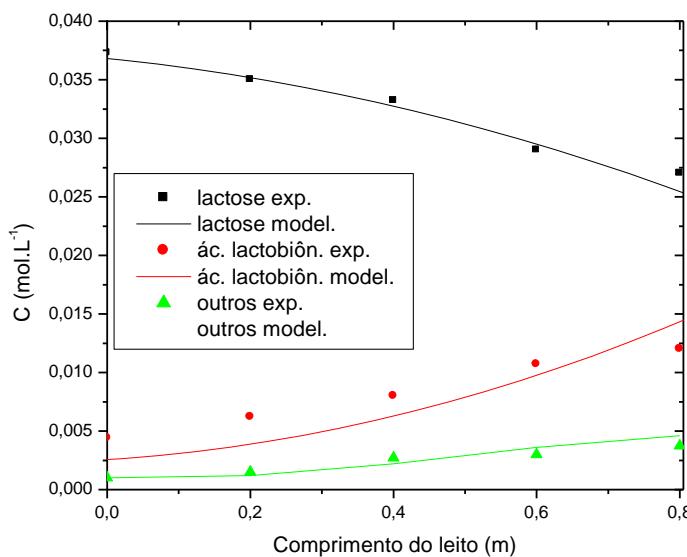


FIGURA 5.17 – Oxidação da lactose do soro de queijo em leito gotejante.

Condições:  $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=323 \text{ K}$ ,  $m_{cat}=750 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

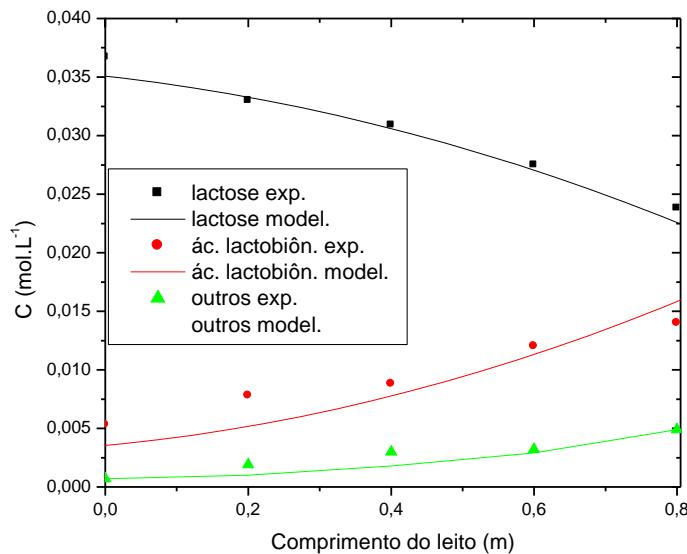


FIGURA 5.18 – Oxidação da lactose do soro de queijo em leito gotejante.

Condições:  $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=333 \text{ K}$ ,  $m_{cat}=750 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

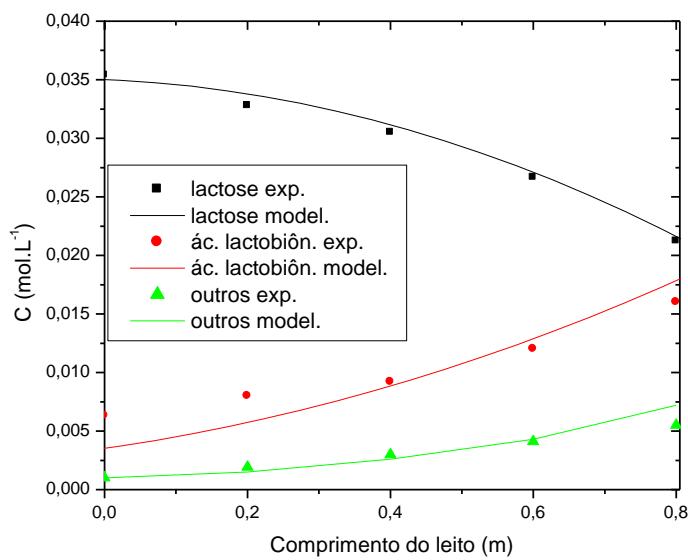


FIGURA 5.19 – Oxidação da lactose do soro de queijo em leito gotejante.

Condições:  $C_{LAC,0}=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=343 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}}=750 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

Tomou-se como base o teor de lactose do soro ( $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e avaliaram-se os teores dos componentes destes meios lactulósicos nas amostras retiradas ao longo do reator. Foram observadas semelhanças tanto no consumo de lactose quanto na formação dos produtos, com destaque para uma maior produção dos outros produtos de oxidação. Houve indicação da ocorrência de uma maior velocidade de oxidação do ácido lactobiônico. Nessas operações, a  $343 \text{ K}$ , constatou-se uma conversão de lactose de 50,63%, rendimento e seletividade para o ácido lactobiônico de 37,21% e 74,42%, respectivamente.

Para visualizar o teor de consumo da lactose e produção de ácidos orgânicos durante os processos oxidativos, apresentam-se as Figuras 5.20 e 5.21 que dispõem dos resultados das operações com lactose pura e soro, respectivamente.

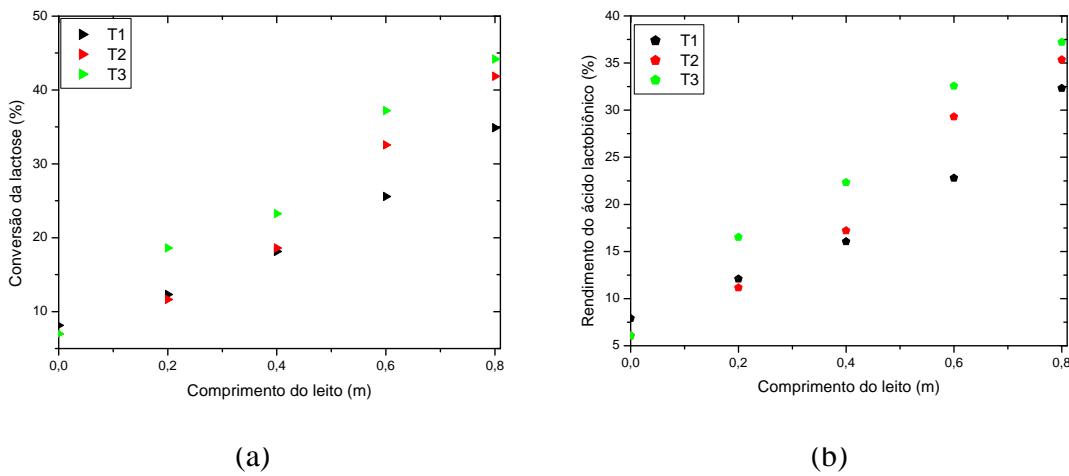


FIGURA 5.20 – Oxidação da lactose em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do ácido lactobiônico (b). Condições:  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T1 = 323 \text{ K}$ ,  $T2 = 333 \text{ K}$ ,  $T3 = 343 \text{ K}$ ,  $m_{cat} = 750 \text{ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C}$ ,  $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .

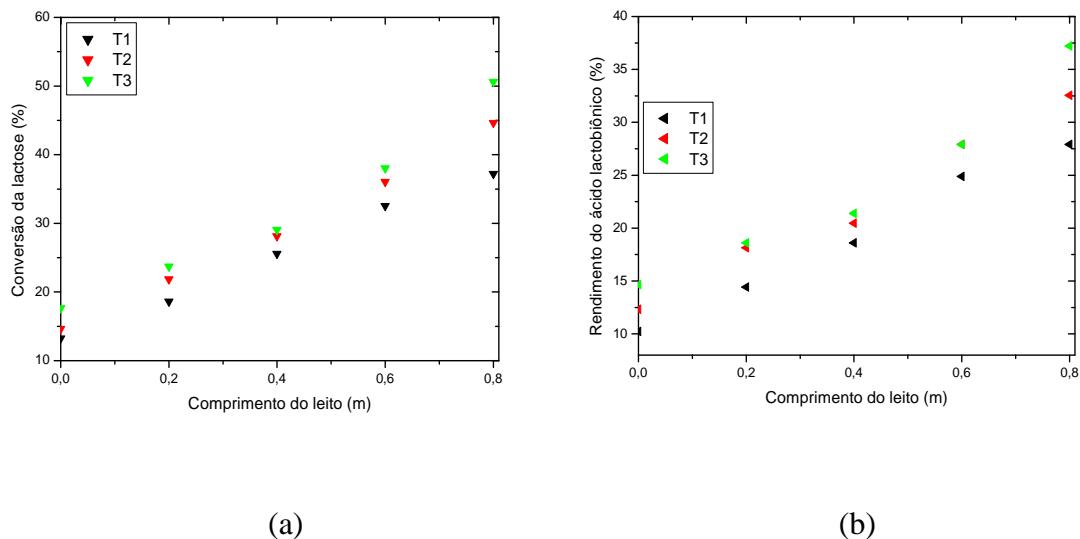


FIGURA 5.21 – Oxidação do soro em reator de leito gotejante. Conversão da lactose (a) e rendimentos do ácido lactobiônico (b). Condições:  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T1 = 323 \text{ K}$ ,  $T2 = 333 \text{ K}$ ,  $T3 = 343 \text{ K}$ ,  $m_{cat} = 750 \text{ g de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C}$ ,  $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .

#### 5.4 – COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Tendo-se atingido êxito nas operações de hidrogenação e oxidação da lactose e do soro de queijo em reator de leito gotejante, considerando as condições praticadas em cada processo, foi possível fazer um comparativo entre eles com respeito às conversões da lactose e aos rendimentos de lactitol ou ácido lactobiônico, levando-se em conta as temperaturas 423 K, 433 K e 343 K praticadas. As Figuras 5.22 a 5.25 apresentam os valores de conversões e rendimentos ao longo do leito fixo, obtidos nos experimentos em operações contínuas.

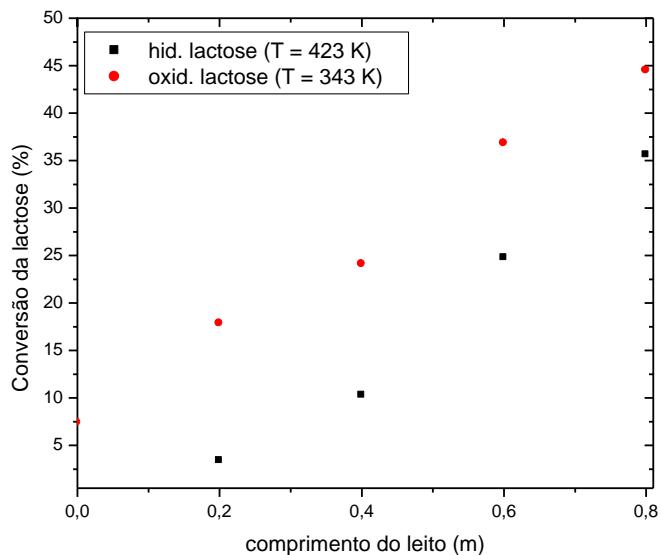


FIGURA 5.22 – Comparativo entre as conversões de lactose nos processos contínuos de hidrogenação (■) e oxidação (●). Condições: (■)  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2} = 8 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .

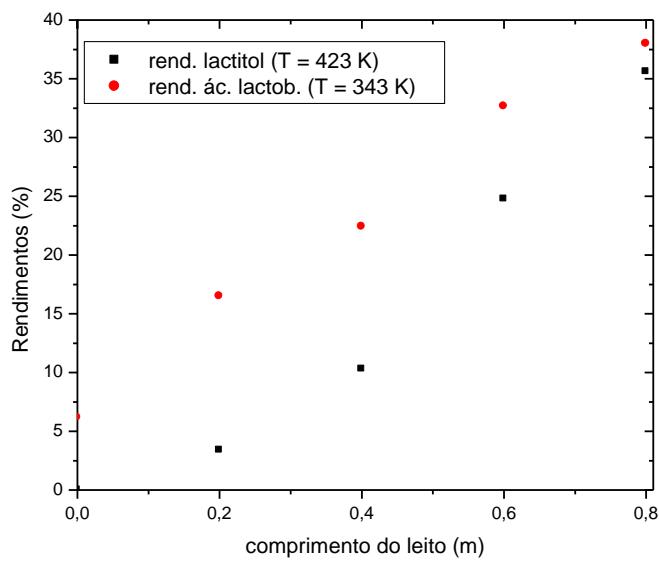


FIGURA 5.23 – Comparativo entre os rendimentos de lactitol e ácido lactobiônico provenientes da hidrogenação (■) e da oxidação (●) da lactose. Condições: (■)  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Ni(14,81% em massa)/C,  $P_{H_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g}$  de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C,  $P_{O_2} = 8 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .

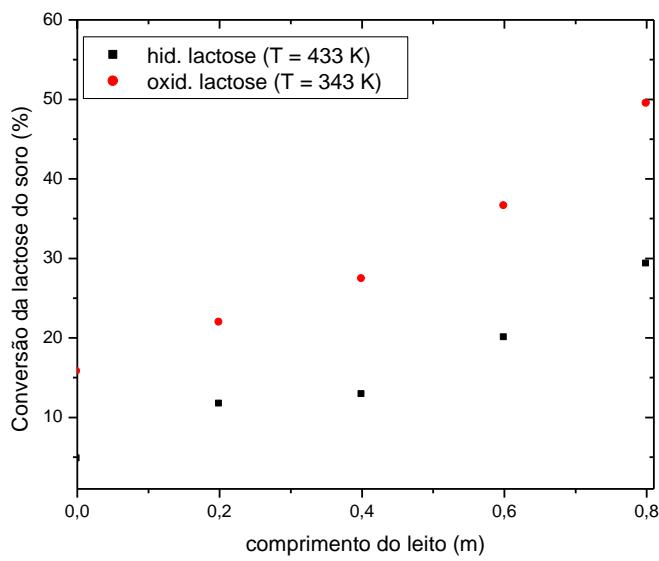


FIGURA 5.24 – Comparativo entre as conversões de lactose nos processos contínuos de hidrogenação (■) e oxidação (●) do soro. Condições: (■)  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 433 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g de Ni(14,81\% em massa)/C}$ ,  $P_{H_2}=10 \text{ bar}$ ,  $Q_G=50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g de Pd(0,10\% em massa)-Bi(0,68\% em massa)/C}$ ,  $P_{O_2}=8 \text{ bar}$ ,  $Q_G=25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L=2 \text{ L.h}^{-1}$ .

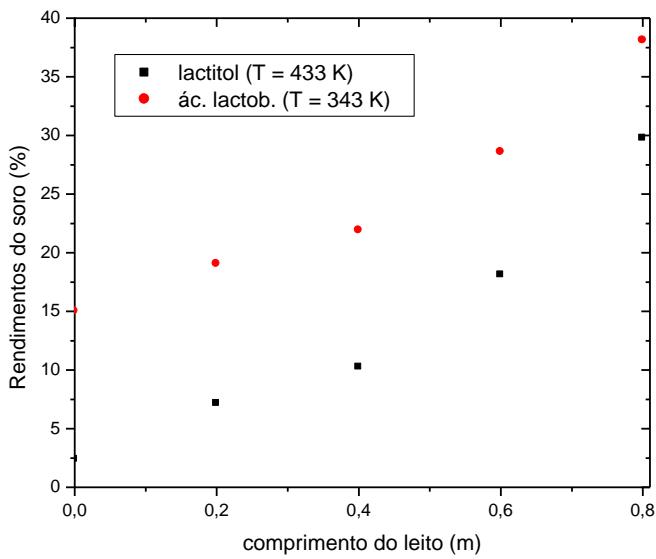


FIGURA 5.25 – Comparativo entre os rendimentos do lactitol e do ácido lactobiônico nos processos contínuos de hidrogenação (■) e oxidação (●) do soro. Condições: (■)  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 433 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g de Ni(14,81\% em massa)/C}$ ,  $P_{H_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 50 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ ; (●)  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ,  $m_{\text{cat}} = 750 \text{ g de Pd(0,10\% em massa)-Bi(0,68\% em massa)/C}$ ,  $P_{O_2} = 8 \text{ bar}$ ,  $Q_G = 25 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$ .

Em todos os casos, as operações de oxidação da lactose ou do soro, nas condições de temperatura mais elevadas, forneceram valores maiores de conversões e de rendimentos com relação aos processos de hidrogenação. Ao serem comparados esses parâmetros, pode-se garantir que as operações realizadas em reator de leito gotejante foram satisfatórias em termos de produções contínuas do poliol e do ácido, dadas as particularidades vinculadas ao reagente (lactose e soro) e às condições operacionais empregadas.

## **CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

## 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 - CONCLUSÕES

Convergindo para o desenvolvimento de processos de valorização de biomassas e de seus subprodutos, situando-se no contexto da engenharia das reações químicas catalíticas foram empregados na presente pesquisa conhecimentos, técnicas e métodos científicos no sentido de aproveitar e valorizar a matéria-prima soro de queijo, gerada em grandes quantidades como efluente de laticínios e que tem um elevado potencial poluidor. O soro possui um significante teor do dissacarídeo lactose, substrato que foi aproveitado e transformado em outros produtos de altos valores agregados.

A execução do processamento da lactose do soro envolveu etapas preliminares de tratamento do soro e preparação de catalisadores metálicos de níquel, paládio e bismuto suportados. Operações descontínuas de hidrogenação e oxidação em reator de leito de lama foram realizadas como avaliações cinético-operacionais dos catalisadores e dos processos. Operações contínuas em reator de leito gotejante foram conduzidas para os escalonamentos da hidrogenação e oxidação, permitindo validações dos modelos propostos, servindo às simulações dos processos, tendo em vista maiores produções dos derivados finais de interesse industrial.

O processamento do soro de queijo buscando destacar conteúdos em lactose apresentou as seguintes conclusões:

- tratamentos preliminares, térmico e via dessalinização (tratamento 3), reduziram no soro os teores de proteínas, gorduras, sais e impurezas, incorrendo numa perda de lactose de apenas 21% do seu conteúdo inicial. O soro, diluído e filtrado, apresentou como características pH entre 5,20 e 5,56 e condutividade entre 1,94 e 3,45 mS.cm<sup>-1</sup>, as quais o indicaram como adequado para as operações posteriores de hidrogenação e oxidação catalíticas.

Os catalisadores de níquel e paládio formulados segundo métodos de preparação e caracterização resultaram nos seguintes sistemas:

- Ni(14,81% em massa)/C, Pd (0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C e Pd(0,16% em massa)/SiO<sub>2</sub>. Desses, os dois primeiros foram selecionados para as operações contínuas de hidrogenação e oxidação da lactose e do soro, respectivamente, em reator de leito gotejante.

As avaliações dos catalisadores e dos processos de hidrogenação e oxidação permitiram confirmar as atividades dos catalisadores, bem como forneceram informações sobre as condições operacionais. De forma quantificadas, as citadas avaliações conduziram aos ajustes dos modelos representativos das evoluções cinéticas dos referidos processos.

De maneiras conclusivas, avaliações e estimativas de parâmetros cinéticos forneceram as seguintes informações:

- as operações de hidrogenação da lactose realizadas em reator descontínuo de leito de lama, utilizando 5,00 g de catalisador de Ni (14,81% em massa)/C e concentração de lactose de 0,15 mol.L<sup>-1</sup> atingiram conversão da lactose de cerca de 75%, com rendimento e seletividade para o lactitol de 83% e 100%, respectivamente, em operações de 3 h a 423 K. A energia de ativação da etapa de hidrogenação da lactose foi avaliada em 68,42 kJ.mol<sup>-1</sup>, com calores de adsorção para lactose e lactitol de 29,80 kJ.mol<sup>-1</sup> e 12,45 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente;

- processando-se o soro de queijo, observou-se que as presenças de proteínas, gorduras e sais residuais promoveram alterações nos valores dos parâmetros operacionais da lactose, sendo necessárias algumas modificações de parâmetros como a redução da velocidade de agitação, o aumento da carga de catalisador e o aumento da temperatura; essas mudanças conduziram à hidrogenação da lactose em lactitol e à isomerização da lactose em lactulose. Utilizando-se 4,20 g do catalisador Ni(14,81% em massa)/C e concentração de lactose de 0,04 mol.L<sup>-1</sup> foi possível obter, a 433 K, conversão de lactose de 53,51%, rendimentos de lactitol de 44,61% e seletividades para lactitol de 83,38% e para lactulose de 16,62%; segundo os parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção, a energia de ativação da hidrogenação foi de 64,21 kJ.mol<sup>-1</sup> e da isomerização foi de 136,90 kJ.mol<sup>-1</sup>, sendo os calores de adsorção da lactose de 28,78 kJ.mol<sup>-1</sup> e para o lactitol de 43,22 kJ.mol<sup>-1</sup>;

- as operações de oxidação da lactose foram realizadas em reator de leito de lama, empregando 0,50 g de catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C e

concentração de lactose de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  a 343 K, num meio com pH mantido entre 8 e 9; e de acordo com as condições empregadas, observou-se a ocorrência da reação direta de oxidação da lactose, mas também a formação de subprodutos (lactulose e outros ácidos); a conversão de lactose nessa temperatura foi de 58,09% com rendimento do ácido lactobiônico de 11,43%, tendo seletividade para este ácido de 27,27% e para lactulose de 61,36%.

Obtendo-se êxito nos processos de transformação da lactose por hidrogenação e oxidação em operações descontínuas, tais processos foram escalonados para o reator de leito gotejante (contínuo), dos quais foi possível ressaltar que:

- as operações de hidrogenação da lactose pura em reator de leito gotejante, utilizando 750 g do catalisador de Ni(14,81% em massa)/C e concentração de lactose a  $C_{LAC,0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  a 10 bar de hidrogênio e 423 K, na saída do reator, alcançou uma conversão de lactose de 35,66% e rendimento do lactitol de 35,71%;

- comparando-se a produção em reator de leito de lama com a produção contínua, durante um período de 3 h, no reator de leito gotejante, foi possível produzir 2,4 vezes mais lactitol;

- processando-se o soro de queijo, a hidrogenação em reator de leito gotejante nas mesmas condições de massa de catalisador, pressão e concentração de lactose de  $C_{LAC,0} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  a 433 K alcançou conversão de lactose de 29,28%, com rendimento do lactitol de 29,76% e de lactulose de 5,95%;

- comparando-se o processamento do soro de queijo via produção contínua com a descontínua, chegou-se a produzir 2,8 vezes mais lactitol e 3,5 vezes mais lactulose em reator de leito gotejante;

- nas operações contínuas de oxidação da lactose, em reator de leito gotejante, utilizando 750 g de catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, sob 8 bar de oxigênio e a 343 K, pôde-se obter conversão da lactose de 44,19%, rendimento e seletividade em ácido lactobiônico de 37,21% e 84,21%, respectivamente; No estudo das energias de ativação aparentes foram obtidos valores de  $46,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a oxidação direta da lactose,  $47,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a isomerização e  $52,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a direção da formação de outros ácidos. Enquanto que as entalpias de adsorção foram de  $130,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $54,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $25,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a adsorção da lactose, do ácido lactobiônico e de outros ácidos, respectivamente.

- processando-se o soro, nas mesmas condições (750 g catalisador, 8 bar e 343 K), obteve-se conversão de lactose de 50,63%, rendimento e seletividade em ácido lactobiônico de 37,20% e 74,12%, respectivamente, tendo-se observado a presença de subprodutos ácidos em pequenas quantidades.

De um modo geral, pôde-se processar a oxidação da lactose, alimentando-se tanto a lactose pura como o soro de queijo, produzindo-se em torno de 20 vezes mais ácido lactobiônico no processo contínuo que no processo descontínuo, em reator de leito de lama.

Modelos estacionários foram formulados e aplicados às operações contínuas isotérmicas em reator de leito gotejante, estabelecendo-se previsões dos perfis de concentração ao longo do eixo vertical do reator. Parâmetros estimados experimentalmente e via correlações foram aplicados, permitindo simulações dos citados perfis, os quais serviram às validações em comparação com os resultados das operações de hidrogenação e oxidação da lactose e do soro de queijo. Efeitos de dispersão axial e molhamento parcial do leito catalítico foram considerados no escoamento bifásico cocorrente descendente.

Ao serem comparados os processos contínuos de hidrogenação e oxidação da lactose e do soro, considerando-se as maiores temperaturas praticadas, as operações de oxidação alcançaram valores superiores de conversão da lactose e de rendimentos do ácido lactobiônico. Portanto, o objetivo de realizar com êxito tais processos em regimes de leito gotejante, sob variadas condições de operação, foi concretizado.

## 6.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com o que foi desenvolvido nos processos de hidrogenação da lactose e do soro de queijo, tanto de forma descontínua como contínua, algumas sugestões podem ser acrescentadas na perspectiva de evolução dos processos desenvolvidos. Assim, deve-se considerar as seguintes atividades futuras:

- implementar uma outra opção de pré-tratamento para o soro, recorrendo à utilização da filtração por membrana, logo após o tratamento 3 (tratamento térmico e dessalinização), com o objetivo de isolar a lactose presente no soro; este, por ser efluente, possui uma carga de contaminantes que deve ser previamente removida, entre

elas estão gorduras, proteínas, sais, cinzas, etc., a fim de evitar o envenenamento precoce do catalisador;

- modificar a metodologia de preparação, trocando-se a impregnação úmida pela seca ou por coprecipitação, para alcançar o teor desejado da fase ativa; formular um catalisador para oxidação, aumentando-se em 1% a massa de paládio e 2 % a massa de bismuto, para tornar o processo mais seletivo e o catalisador mais resistente à lixiviação e à desativação;

- as condições de agitação (360 rpm), temperatura (403 a 433 K) e a quantidade de catalisador de Ni(14,81% em massa)/C (4,20 g), utilizadas nas cinéticas do soro de queijo podem ainda ser aperfeiçoadas, a fim de minimizar a produção de lactulose e tornar o processo mais seletivo para o lactitol;

- as operações de oxidação no reator de leito gotejante podem ser mais seletivas para a produção de ácido lactobiônico, variando-se valores de vazão ( $25\text{ L.h}^{-1}$ ,  $50\text{ L.h}^{-1}$ ) e pressão do gás (8 bar), aqui utilizados, para valores maiores.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBADI, A.; GOTLIEB, K. F.; MEIBERG, J. B. M. ; VAN BEKKUM, H. Selective chemo-catalytic oxidation of lactose and/or lactobionic acid towards 1-carboxylactulose (2-keto-lactobionic acid). *Appl. Catal. A:Gen.* v. 156, p. 105–115, 1997.
- ABBADI, A.; VAN BEKKUM, H. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 97, p. 111–118, 1995.
- ABIQ – Associação Brasileira de Indústrias de Queijo. Disponível em: <<http://www.abiq.com.br>>; 2008. Acesso em: agosto de 2011.
- ABREU, L. R. – *Tecnologia de Leites e Derivados*, 1<sup>a</sup> ed., Minas Gerais, issues 112-115, p. 126-127, 1999.
- AGRINORDESTE – 18º Evento de Agricultura. Disponível em: <<http://pe360graus.globo.com/noticias/economia/agronegocios>>; 2010. Acesso em: agosto de 2011.
- AL-DAHHAN, M.H.; LARACHI, F.; DUDUKOVIC, M.P.; LAURENT, A. High pressure trickle bed reactors: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p. 3292–3314, 1997.
- ALMEIDA, K. E.; BONASSI, J. A.; ROÇA, R. O. Características físicas e químicas de bebidas lácteas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 12, p. 187-192, 2001.
- ALMEIDA, L. C. Desenvolvimento e avaliação cinética do processo de hidrólise e hidrogenação da biomassa hemicelulósica, (*Dissertação de mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2002.
- ALS-NIELSEN, B.; GLUUD, L. L.; GLUUD, C. Non-absorbable disaccharides for hepatic encephalopathy: Systematic review of randomized trials. *British Medical Journal*, v. 328, p. 1046–1050, 2004.
- ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J. Simulation and analysis of different quenching alternatives for an industrial vacuum gasoil hydrotreater. *Chem. Eng. Sci.*, v.63, p. 662, 2008.
- ANCHEYTA, J. Reactors for hydroprocessing (Chapter 5), in: J. Ancheyta, J. Speight (Eds.), *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*, Taylor and Francis, New York, p. 345, 2007.
- ANDRADE LIMA, L.R.P. Liquid axial dispersion and holdup in column leaching. *Minerals Engineering*, v.19, p. 37–47, 2006.
- ANDRADE LIMA, L.R.P.; HODOUIN, D. Residence time distribution of an industrial mechanically agitated cyanidation tank. *Miner. Eng.*, v.18, p. 613–621, 2005.
- ANTONUCCI, P. L.; ALDERUCCI, V.; GIORDANO, N.; KIM, H. On the role of surface functional groups in Pt carbon interaction. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.24, p. 58, 1994.
- BAATZ, C.; THIELECKE, N.; PRÜBE, U. Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose. *Applied Catalysis B: Environmental*, Issues 1-4, p. 653-660 2007.
- BANG, W.; LU, X.; DUQUENNE, A.M.; NIKOV, I.; BASCOUL, A. Glucose oxidation in a three-phase stirred airlift reactor: experiments and model. *Catalysis Today*, v. 48, p. 125-130, 1999.
- BAUSSARON, L. ; JULCOUR-LEBIGUE, C.; BOYER, WILHELM, C. A. M.; DELMAS. H. Effect of

- partial wetting on liquid/solid mass transfer in trickle bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 7020 – 7025, 2007a.
- BAUSSARON, L., JULCOUR-LEBIGUE, C., WILHELM, A.M., BOYER, C., DELMAS, H. Partial wetting in trickle bed reactors: measurements techniques and global wetting efficiency. Presented at CAMURE 6, Pune, India, January 14–17. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, submitted for publication, 2007b.
- BEHMER, M. L. A. *Tecnologia do leite*. São Paulo: Nobel, p. 106, 1986.
- BEJ, S.K.; DALAI, A.K.; MAITY, S. K. Effect of diluent size on the performance of a micro-scale fixed bed multiphase reactor in up flow and down flow modes of operation. *Catal. Today*, v. 64, p. 333-345, 2001.
- BELKACEMI, K.; HAMOUDI, S. Chemocatalytic oxidation of lactose to lactobionic acid over Pd-Bi/SBA-15: reaction kinetics and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 19, p. 6878 – 6889, 2010.
- BERARDESCA, E.; DISTANTE, F.; VIGNOLI, G. P.; ORESAJO, C.; GREEN, B. Alpha hydroxyacids modulate stratum corneum barrier function. *Br. J. Dermatol.*, v. 137, p. 934, 1997.
- BERTIN, E. P. X-ray physics. In: Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. 2º ed, New York, *Plenum Press Inc.*, 1078, 1975.
- BESSON, M.; GALLEZOT, P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions. *Catalysis Today*, v.81, p. 547–559, 2003.
- BESSON, M.; LAHMER, F.; GALLEZOT, P.; FUERTES, P. ; FLECHE, G. Catalytic oxidation of glucose on bismuth-promoted palladium catalysts. *J. Catal.*, v. 152, p. 116–121, 1995.
- BIELLA, S.; CASTIGLIONI, G.L.; FUMAGALLI, C.; PRATI, L.; ROSSI, M. Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation. *Catal. Today*, v. 72, p. 43- 49, 2002a.
- BIELLA, S.; PRATI, L.; ROSSI, M. Selective oxidation of d-glucose on gold catalyst. *J. Catal.*, v. 206, p. 242–247, 2002b.
- BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. Sample preparation for X-rays diffraction. In: Modern Powder Diffraction. *Mineralogical Society of America*. Washington D. C. Cap. 4, p. 73 -97, 1989.
- BLANKERS, I. Properties and applications of lactitol. *Food Technol.*, 66, 1995.
- BOEHM, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, 145-149, 2002.
- BOEHM, P. H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons. *Carbon*, v. 32, p.759 - 769, 1994.
- BOUHSINA, S.; DECOCK, P.; KOZLOWSKI, H.; MICERA, G.; SWIATEK, J. Copper(II) complexes of lactobiunic acid. Lactone-acid equilibrium and proton dissociation. *J. Inorg. Biochem.*, v.42, p. 57-65, 1991.
- BOX, M. J. A. New method of constrained optimization and comparison with other methods. *Computer Journal*, v. 8, p. 42 – 52, 1965.
- BRAILE, P. M. Tratamento de despejos de laticínios. In: Manual de tratamento de águas residuárias industriais. CETESB. São Paulo, FESB. São Paulo, 1971.
- BUFFHAM, B.A.; RATHOR, M.N. The influence of viscosity on axial mixing in trickle flow in packed-beds. *Trans. IChemE*, v. 56, p. 266–273, 1978.
- BURGHARDT, A.; KOLODZIEJ, A.; JAROSZYNSKI; M. Experimental studies of liquid–solid wetting

- efficiency in trickle bed cocurrent reactors. *Chemical Engineering and Processing*, v. 18, p. 35–49, 1990.
- CARBONELL, R.G. Multiphase flow models in packed beds. *Oil Gas Sci. Technol.- Revue de l'IFP*, v. 55, p. 417–425, 2000.
- CARREIRO, D. M. Consumo de leite de vaca: mitos e realidade. Disponível em: <<http://www.denisecarreiro.com.br>>; 2004. Acesso em: setembro de 2010.
- CASSANELLO, M.C.; OARTINEZ, O.M.; CUKIERMAN, A.L. Effect of the liquid axial dispersion on the behaviour of fixed bed three phase reactor. *Chem. Eng. Sci.*, v. 47, p. 3331–3338, 1992.
- CHANG, N. S., SALVADOR, A., HOLTZAPPLE, M. T., DAVISON, R. R., Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 5721-5732, 2000.
- CHARLES, B.T. PATENTE US 4,048,096, 1977.
- CHAVEZ, F. Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, Seminário para o curso de técnicas para caracterização em microeletrônica, 1991.
- CHU, C. F.; NG, K.M. Model for pressure drop hysteresis in trickle-beds. *AIChE Journal*, v.35, p. 1365-1369, 1989.
- COLLINS, P.; FERRIER, R. Monosaccharides, their chemistry and their roles in natural products, John Wiley and Sons Ltd., England, 139, 1995.
- COSTA, R. C. Obtenção de lactose a partir de permeado de soro de queijo e permeado de leite, (*Dissertação de Mestrado*), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 1995.
- CREZEE, E.; HOFFER, B.W.; BERGER, R.J.; MAKKEE, M.; KAPTEIJN, F. ; MOULIJN, J. A. Three-phase hydrogenation of image-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst—mass transfer and kinetics. *Appl. Catal. A*, v. 251, p. 1-17, 2003.
- DANCKWORTH, D. C.; SUNDARESAN, S. A macroscopic model for countercurrent gas-liquid flow in packed columns. *AIChE Journal*, v. 35, p. 1282 – 1292, 1989.
- DANISCO. Usos do lactitol. Disponível em: < <http://www.danisco.com>>; 2006. Acesso em: agosto de 2006.
- DARSOW, G.–Process for the preparation of epimer-free sugar alcohols from the group consisting of xylitol, sorbitol, 4-O-beta-D-galactopyranosyl-D-glucitol and 4-O-alpha-D-glucopyranosul-D-sorbitol. PATENTE, US 5162517, Krefeld, Holanda, 1992.
- DÉCHAMP, N.; GAMEZ, A.; PERRARD, A.; GALLEZOT, P., Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor. *Catalysis Today*, v. 24, p. 29-34, 1995.
- DIRKX, J.M.H.; VAN DER BAAN, H.S. The oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst. *J. Catal.*, v. 67, p. 1–13, 1981.
- DUARTE, M.; MIDIO, A. F. Soro Lácteo: Características nutricionais e riscos na sua utilização. *Rev. Higiene Alimentar*, v.11, n.47, p. 23-26, 1997.
- DUDUKOVIC, M. P.; LARACHI, F.; MILLS, P. L. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 44, p. 123, 2002.
- DUDUKOVIC, M.P. Catalyst effectiveness factor and contacting efficiency in trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, v. 23, p. 940–944, 1977.
- DUDUKOVIC, M.P.; LARACHI, F.; MILLS, P.L. Multiphase reactors—revisited. *Chemical Engineering Science*, v. 54, 1975– 1995, 1999.
- DUDUKOVIC, M.P.; MILLS, P.L.; Contacting and hydrodynamics in trickle-bed reactors. In:

*Encyclopedia of Fluid Mechanics.* Gulf Publishing company, N.P. Cheremisinoff edition, 969 (Book Chapter 32), 1986.

ELLIOTT, A. J.; DATTA, N.; AMENU, B.; DEETH, H. C. Heat-induced and other chemical changes in commercial UHT milks. *Journal of Dairy Research*, v. 72, p. 1-5. 2005.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <<http://www.embrapa.br>>; 2007. Acesso em: agosto de 2011.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations: essential documents, statistics, maps and multimedia resources. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>; 2008. Acesso em: julho de 2011.

FERREIRA, C. L. L. F. Relevância da utilização de soro e leite na indústria de laticínios. *Indústria de Laticínios*, p. 39-40, 1997.

FOLHAPE – Jornal Folha da Pernambuco. Reportagem sobre a produção de queijo de coalho em Pernambuco. Disponível em: <<http://www.folhape.com.br/index.php>>; adaptado pela Equipe Milknet, 2011.

FU, M.-S.; TAN, C.-S. Liquid holdup and axial dispersion in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, p. 5357–5361, 1996.

GALLEZOT, P.; NICOLAUS, N.; FLÈCHE, G.; FUERTES, P.; PERRARD, A. Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor. *J. Catalysis*, v. 180, p. 51-55, 1998.

GÄNZLE, M. G.; HAASE, G.; JELEN, P. Lactose: Crystallization, hydrolysis and value-added derivatives. *International Dairy Journal*, v.18, p. 685– 694, 2008.

GIANETTO, A.; SPECCHIA, V. Trickle-bed reactors: state of the art and perspectives. *Chem. Eng. Sci.*, v. 47, p. 3197–3213, 1992.

GÓMEZ-POLO, C.; GILB, A.; KORILIB, S. A.; PÉREZ-LANDÁZABAL, J. I., RECARTE, V.; TRUJILLANO, R. M.; VICENTE A. Effect of the metal support interactions on the physicochemical and magnetic properties of Ni catalysts. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 316, p. 783–786, 2007.

GONZÁLEZ, S. M. I. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Great Britain: Published by Elsevier Science Limited. 1996.

GOTO, S.; SMITH, J. M. Trickle bed reactors performance. I. Hold-up and mass transfer effects. *AICHE J.*, v. 21, p. 706–713, 1975.

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

HALLER, G.L.; RESASCO, D.E. Metal–support interaction: group VIII metals and reducible oxides. *Adv. Catal.*, v.36, p. 173-235, 1989.

HAMMOUD, A.; MAHMOUD, S. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts: selectivity promotion by alloyed Sn. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 203, p. 231–239, 2003.

HAN, Y.-F.; KUMAR, D. D.; GOODMAN,W. Particle size effects in vinyl acetate synthesis over Pd/SiO<sub>2</sub>. *J. Catal.*, v. 230, p. 353-358, 2005a.

HAN, Y.-F.; WANG, J.-H.; KUMAR, D.; YAN, Z.; GOODMAN, D.W. A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd–Au/SiO<sub>2</sub> and Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 232, p. 467–475, 2005b.

- HARUTA, M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanisms and applications. *Gold Bull.*, v.37, p. 27–36, 2004.
- HARUTA, M.; DATE, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 222, p. 427–437, 2001.
- HEITMANN, U.; SCHÜTZ, M.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. *Spectrochimica Acta Part B*, v.51, p.1095-1105, 1996.
- HENDRIKS, H. E. J. ; KUSTER, B. F. M.; MARIN, G. B. The effect of bismuth on the selective oxidation of lactose on supported palladium catalysts. *Carbohydr. Res.*, v.204, p. 121–129, 1990.
- HERMANS, S.; DEVILLERS, M. On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose. *Appl. Catal. A: Gen.*, v.235, p. 253–264, 2002.
- HICKMAN, D. A.; WEIDENBACH, M.; FRIEDHOFF, D.P. A comparison of a batch recycle reactor and an integral reactor with fines for scale-up of an industrial trickle bed reactor from laboratory data. *Chem. Eng. Sci.*, v. 59, p. 5425-5430, 2004.
- HIGHFILL, W.; AL-DAHHAN, M. Liquid-solid mass transfer coefficient in high pressure trickle bed reactors. *Trans IChemE*, v. 79, p. 631-640, 2001.
- HOFFER, B.W.; CREZEE, E.; MOOIJMAN, P.R.M.; VAN LANGEVELD, A.D.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of d-glucose. *Catal. Today*, v. 79-80, p. 35-41, 2003.
- HOFMANN, H. P. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v.17, p. 71, 1978.
- HOLSINGER,V.H. in: N.B. Wong (Ed.), *Fundamentals of Dairy Chemistry*, 3rd ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, p. 297, 1988.
- HOLUB, R. A.; DUDUKOVIC, M. P.; RAMACHANDRAN, P.A. Pressure drop, liquid hold-up and flow regime transition in trickle flow. *AICHE J.*, v. 39, p. 302–321, 1993.
- HOSSEINI, M.; SHOJAOSADATI, S. A.; TOWFIGHI, J. Application of a bubble-column reactor for the production of a single-cell protein from cheese whey. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 764-766, 2003.
- HU, M.; KURTH, M.J.; HSICH, Y. L.; KROCHTA, J.M. - HPLC and NMR Study of the reduction of sweet whey permeate. *J. Agric. Food Chem.*, v. 44:3757-3762, 1996.
- ILIUȚA, I.; GRANDJEAN, B. P. A.; LARACHI, F. New mechanistic film model for pressure drop and liquid holdup in trickle flow reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 3359 – 3371, 2002a.
- ILIUȚA, I.; LARACHI, F.; GRANDJEAN, B. P. A. Catalyst wetting in trickle-flow reactors a phenomenological model. *Trans IChemE*, v. 77, p. 760- 763, 1999.
- ILIUȚA, I.; LARACHI, F.; ILIUȚA, M. C.; GRANDJEAN, .B. P. A. Hydrodynamic continuum model for gas–liquid fixed beds operating in trickle flow and pre-loading regimes. *Trans IChemE*, v. 80, p. 790-798, 2002b.
- ILIUȚA, I.; THYRION, F.C.; MUNTEAN, O. Axial dispersion of liquid in gas–liquid cocurrent downflow and upflow fixed-bed reactors with porous particles. *Trans. IcemE*, v. 76A, p. 64–72, 1998.
- INFOPÉDIA, In: Infopédia. Porto: Porto Editora. Disponível em: <[http://www.infopedia.pt/\\$isomero](http://www.infopedia.pt/$isomero)>; 2003-2010. Acesso em: abril de 2010.
- JULCOUR-LEBIGUE, C.; BAUSSARON, L.; DELMAS, H. WILHELM, A.-M. Theoretical analysis of

- tracer method for the measurement of wetting efficiency. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 5374 – 5379, 2007.
- JUNG, W. M.; AHN, H. K.; LEE, Y.; KIM, P. K.; RHEE, S. J.; PARK, T. J.; PAENG, J. K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, v. 70, p. 123, 2001.
- JUSZCZYK, W.; KARPÍNSKI, Z.; ŁOMOT, D.; PIELASZEK, J. Transformation of Pd/SiO<sub>2</sub> into palladium silicide during reduction at 450 and 500°C. *Journal of Catalysis*, v. 220, p. 299–308, 2003.
- KAN, K.; GREENFIELD, P.F. Multiple hydrodynamic states in cocurrent two-phase downflow through packed beds. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.17, p. 482-485, 1978.
- KARSKI, S. Activity and selectivity of Pd–Bi/SiO<sub>2</sub> catalysts in the light of mutual interaction between Pd and Bi. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p.147–154, 2006.
- KARSKI, S.; PARYJEZAK, T.; WITONSKA, I. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over bimetallic Pd-Me catalysts (Me = Bi, Tl, Sn, Co). *Kinet. Catal.*, v. 44, p. 618, 2005.
- KARSKI, S.; WITONSKA, I. Thallium as an additive modifying the selectivity of Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Kin. Cat.*, v.45, p. 256-259, 2004.
- KARSKI, S.; WITONSKA, I. The effect of bismuth added to Pd/SiO<sub>2</sub> on the catalytic system properties in the oxidation in the oxidation of glucose. *Przem. Chem.*, v. 81, p. 713, 2002.
- KARSKI, S.; WITÓNSKA, I.; GOŁUCHOWSK J. Catalytic properties of Pd–Tl/SiO<sub>2</sub> systems in the reaction of liquid phase oxidation of aldoses. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 245, p. 225–230, 2006.
- KLAUSER, R. J. Interaction of the sulfated lactobionic acid amide LW 10082 with thrombin and its endogeneous inhibitors. *Throm. Res.*, v. 62, p. 557, 1991.
- KOIVISTOINEU, P.; HYVONEN, L. Carbohydrate Sweeteners in Food and Nutrition. *Academic Press*, New York, p. 243-257, 1980.
- KOROVCHENKO, P.; DONZE, C.; GALLEZOT, P.; BESSON, M. Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids. *Catalysis Today*, v. 121, Issues 1-2, p. 13-21, 2007.
- KOROVCHENKO, P.; RENKEN, A.; KIWI-MINSKER, L. Microwave plasma assisted preparation of Pd-nanoparticles with controlled dispersion on woven activated carbon fibres. *Catal. Today*, v. 102/103, p. 133 - 141, 2005.
- KOWALCZYK, J.; HAJI, B.A.; PRÜBE, BERNDT, U. H.; PITSCHE, I. PATENTE DE 2003-10319917, 2003.
- KOZEMPEL, M. F.; KURANTZ, M. J.; CRAIG, J. C.; HICKS, K. B. Development of a continuous lactulose process: Separation and purification. *Biotechnology Progress*, v. 11, p. 592–595, 1995.
- KUNDU, A.; NIGAM, K. D. P.; VERMA, R. P. Catalyst wetting characteristics in trickle-bed reactors. *AIChE J.*, v. 49, p. 2253-2263, 2003.
- KUNDU, A.; SAROHA, A. K.; NIGAMA, K. D. P. Liquid distribution studies in trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 5963–5967, 2001.
- KUSSEROW, B.; SCHIMPF, S.; CLAUS, P. Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts. *Adv. Synth. Catal.*, v. 345, p. 289-299, 2003.
- KUUSISTO, J.; MIKKOLA, J.-P.; SPARV, M.; WÄRNA, J.; HEIKKILÄ, PERÄLÄ, H. R.;

- VÄYRYNEN, J.; SALMI, T. Hydrogenation of lactose over sponge nickel catalysts kinetics and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 5900 -5910, 2006.
- KUUSISTO, J.; MIKKOLA, J.-P.; SPARV, M.; WÄRNA, J.; KARHU, H.; SALMI, T. Kinetics of the catalytic hydrogenation of D-lactose on a carbon supported ruthenium catalyst. *Chem. Eng. J.*, v. 139, p. 69-77, 2008.
- KUUSISTO, J.; TOKAREV, A. V.; MURZINA, E. V.; ROSLUND, M. U.; MIKKOLA, J.-P.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T. From renewable raw materials to high value-added fine chemicals – Catalytic hydrogenation and oxidation of D-lactose. *Catalysis Today*, v. 121, p. 92–99, 2007.
- LAKOTA, A.; LEVEC, J.; CARBONELL, R.G. Hydrodynamics of trickling flow in packed beds: relative permeability concept. *AIChE J.*, v. 48, p. 731–738, 2002.
- LAZZARONI, C. L.; KESSELMAN, H. R.; FIGOLI, H. S. Colorimetric evaluation of the efficiency of solid–liquid contacting in trickle-bed reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.27, p. 1132–1135, 1988.
- LEE, Y. L.; KIM, C. S.; OH, D. K. Lactulose production by b-galactosidase in permeabilized cells of Kluyveromyces lactis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 64, p. 787–793, 2004.
- LEVEC, J.; GROSSER, K.; CARBONELL, R.G. The hysteretic behavior of pressure drop and liquid holdup in trickle beds. *AIChE Journal*, v. 34, p. 1027–1030, 1988.
- LEVEC, J.; SAEZ, A.E.; CARBONELL, R.G. The hydrodynamics of trickling flow in packed beds, Part II: experimental observations. *AIChE Journal*, v. 32, p. 369-380, 1986.
- LEWIS, W. K., SQUIRES, L. *Refiner Nat. Gasoline Manuf.*, v. 13: 448, 1934.
- LI, Z.R.; FU, Y.L.; JIANG, M.; HU, T.D.; LIU, T.; XIE, Y.N. Active carbon supported Mo–K catalysts used for alcohol synthesis. *J. Catal.*, v. 199, p. 155–61, 2001.
- LINKO, P. in: BIRCH, G.; PARKER, K. (Eds.), Lactose and lactitol, nutritive sweeteners. *Applied Science*, NJ, 109, 1982.
- LOPES, R. J. G.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Three-dimensional numerical simulation of pressure drop and liquid holdup for high-pressure trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 145, p. 112–120, 2008.
- LUQUET, F. M.; REBOLLAR, M. C.; CALVO, E. S. Leche y productos lácteos. Zaragoza (España): *Acribia*, 524, 1993.
- MACEDO, H. B. Hidrólise-hidrogenação de hemiceluloses da biomassa vegetal [bagaço de cana-de-açúcar] com catalisador de Rutênio, (*Dissertação de Mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 1999.
- MACHADO, R. M. G. Alternativas tecnológicas para o controle ambiental em pequenas e médias indústrias de laticínios. Disponível em: < <http://www.cepis.ops-oms.org/resíduossólidos> >; 2001. Acesso em: maio 2001.
- MAITI, R.N.; KHANNA, R.; NIGAM, K.D.P. Hysteresis in trickle-bed reactors: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 5185-5198, 2006.
- MARANHÃO, L.C.A. Processo contínuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em reator de leito gotejante, (*Tese de Doutorado*), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 2001.
- MARANHÃO, L.C.A.; ABREU, C.A.M. Continuous process of fine polyols production in a trickle-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 9642-9645, 2005.
- MAYER, J.; CONTRAD, J.; KLAIBER, I.; LUTZ-WAHL, S.; BEIFUSS, U.; FISCHER, L. Enzymatic

- production and complete nuclear magnetic resonance assignment of the sugar lactulose. *Journal of Food and Agricultural Chemistry*, v. 52, p. 6983–6990, 2004.
- MEARS, D.E. The role of liquid holdup and effective wetting in the performance of trickle-bed reactors. *Advances in Chemistry Series*, v. 133, p. 218–222, 1974.
- MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; CHEN, J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. *Applied Catalysis A: General*, v. 355, p. 1–19, 2009.
- MIKKOLA, J. -P.; SALMI, T.; SJÖHOLM, R. Modelling of kinetics and mass transfer in the hydrogenation of xylose over Raney nickel catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 74, p. 655, 1999a.
- MIKKOLA, J.-P.; SALMI, T.; SJÖHOLM, R. Kinetic and mass-transfer effects in the hydrogenation of xylose to xylitol. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 122, p. 351–358, 1999b.
- MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M.A.; LOVELL, A.; WEBB, M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. *J. Catal.*, v. 114, p. 217-229, 1988.
- MIRESCU, A.; PRÜBE U. A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, p. 644–652, 2007.
- MIRESCU, A.; PRÜBE, U. Selective glucose oxidation on gold colloids. *Catalysis Communications*, v. 7, issue 1, p. 11-17, 2006.
- MITCHELL, H. Easy to Digest: Speciality Carbohydrates as Prebiotics. *Food Beverage Asia*, v. 16, 2004.
- MONTILLA, A.; DEL CASTILLO, M.D. ; SANZ, M.L.; OLANO, A. Egg shell as catalyst of lactose isomerisation to lactulose. *Food Chem.*, v. 90, p. 883-890, 2005.
- MOOR, C. V. Whey proteins: manufacture. In: FOX, P.F. Developments in dairy chemistry. *Applied Science*, London and New York, nº 4. p. 245-284, 1989.
- MUNÑOZ, J. A. D.; ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J.; RODRÍGUEZ, M. A.; MARROQUÍN, G. Process heat integration of a heavy crude hydrotreatment plant. *Catal. Today*, v. 109, p. 214-218, 2005.
- NAUMAN, E.B.; BUFFHAM, B.A. *Mixing in Continuous Flow Systems*. John Wiley and Sons, New York, 1983.
- NEMEC, D.; LEVEC, J. Flow through packed bed reactors. 2. Two phase concurrent downflow. *Chem. Eng. Sci.*, v. 60, p. 6958–6970, 2005.
- NEVES, B. S. Elaboração de bebidas lácteas a base de soro. Artigo Técnico. Com. *Leite e Derivados*, v. 10, p. 50-54, 1993.
- NIKOV, I.; PAEV, K. Palladium on alumina catalyst for glucose oxidation: reaction kinetics and catalyst deactivation. *Catal. Today*, v. 24, p. 41-47, 1995.
- OLIVEIRA, J. S. Queijo: fundamentos tecnológicos. Ciência e Tecnologia, 2ed., Editora UNICAMP, Campinas, 146, 1986.
- ÖNAL, Y.; SCHIMPF, S.; CLAUS, P. Structure sensitivity and kinetics of image-glucose oxidation to image-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. *J. Catal.*, v. 223, p. 122–133, 2004.
- PAPA, J. L. Visão geral: tratamento de efluentes em laticínios. In: Seminário “Efluentes de Laticínios: Alternativas Tecnológicas e Viabilidade Econômica”. ITAL, 2000.
- PAWELEC, B., MARISCAL, R., FIERRO, J. L. G., GREENWOOD, A., VASUDEVAN, P. T., Carbon-supported tungsten and nickel catalyst for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Appl.*

- Catal. A: General, v. 206, p. 295-307, 2001.
- POMPEO, F.; NICHIO, N. N.; GONZÁLEZ, M. G.; MONTES, M. Characterization of Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Li-SiO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 856–862, 2005.
- PONEC, V. Alloy catalysts: the concepts. *Appl. Catal.*, v. 222, p. 31-45, 2001.
- PRATI, L. ; ROSSI, M. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. *J. Catal.*, v. 176, p. 552–560, 1998.
- REIMER, L.; Scanning Electron Microscopy, Physics of Image formation and Microanalysis, Springer-Verlag, 1985.
- RESASCO, D. E.; HALLER, G. L. A model of metal-oxide support interaction for Rh on TiO<sub>2</sub>. *J. Catal.*, v. 82, p. 279-288, 1983.
- RICHARDS, N. S. P. S. Emprego racional do soro láctico. *Indústria de Laticínios*, p. 67-69, 1997.
- ROELFSEMA, W.A.; KUSTER, B.F.M.; HESLINGA, M.C.; PLUIM, H.; VERHAGE, M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., VCH Wenham, v. 19, p. 21, 2003.
- RUTHIYA, K.C.; VAN DER SCHAAF, J.; KUSTER, B.F.M.; Schouten, J.C. Modeling the effect of particle-to-bubble adhesion on mass transport and reaction rate in a stirred slurry reactor: influence of catalyst support. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 5551 – 5558, 2004.
- SÁEZ, A. E.; CARBONELL, R. G. Hydrodynamic parameters for gas liquid concurrent flow in packed beds. *AICHE J.*, v. 31, p. 52–62, 1985.
- SAI, P. S. T.; VARMA,Y. B. G. Flow patterns of phases and liquid saturation in gas liquid cocurrent downflow through packed beds. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 66, p. 353–360, 1988.
- SAIJONMAA, T.; HEIKONEN, M.; KREULA, M. Preparation and Chracterization of milk sugar alcohol dihydrate. *Sixth European Chrystallograph Meeting*, Barcelona, 26, 1980.
- SAIJONMAA,T.; HEIKONEN,M.; KREULA,M. Preparation and characterization of milk sugar alcohol, lactitol. *Milch wissenschaft*, v. 33:733-736, 1978.
- SAKORNWIMON, W., SYLVESTER, N. D., Effectiveness factors for partially wetted catalyst in trickle-bed reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 21, 16-25, 1982.
- SALMI, T.; MURZIN, D. MIKKOLA, J. –P.; WÄRNA, J.; MÄKI-ARVELA, P. ;TOUKONITTY, E. ;TOPPINEN, S. Advanced kinetic concepts and experimental methods for catalytic three-phase processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 4540 - 4550, 2004.
- SALMI, T.; MURZIN, D.; WÄRNÄ, J.; MIKKOLA, J.-P.; KUUSISTO, J. Modelling and optimization of complex three-phase hydrogenations and isomerizations under mass-transfer limitation and catalyst deactivation. *Catal. Org. React.*, 2006.
- SALVADOR, V. L. R. Fluorescência de raios-x. In: *Química forense sob olhares eletrônicos*. 1º ed, Millennium Editora, Campinas-SP, p. 293, 2006.
- SAROHA, A. K. Solid–liquid mass transfer studies in trickle bed reactors. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, p. 744–747, 2010.
- SAROHA, A. K.; KHERA, R. Hydrodynamic study of fixed beds with concurrent upflow and downflow. *Chemical Engineering and Processing*, v. 45, p. 455–460, 2006.
- SAROHA, A. K.; NANDI, I. Pressure drop hysteresis in trickle bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 3114 – 3119, 2008.

- SAROHA, A. K.; NIGAM, K. D. P.; SAXENA, A. K.; KAPOOR, V. K. Liquid distribution in trickle-bed reactors. *AICHE J.*, v. 44, 2044- 2052, 1998.
- SATTERFIELD, C.N. Trickle-bed reactors. *AICHE J.*, v. 21, 209-228, 1975.
- SCHOLNICK, F., LINFIELD,W.N.-Lactose-derived surfactants (III): Fatty esters of oxyalkylated lactitol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 54:430, 1977.
- SCHOLTEN, J.J.F.; VAN SANTEN, R.A.; VAN LEEUWEN, P.W.N.M.; MOULIJN, J.A. Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis, *Elsevier Science B.V, Amsterdam*, The Netherlands. (second revised and enlarged edition), 1999.
- SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Queijos nacionais. *Estudo de mercado SEBRAE/ESPM 2008*, Relatório completo, 2008.
- SERPA, L. Concentração de proteínas de soro de queijo por evaporação a vácuo e ultrafiltração, (*Dissertação de Mestrado*), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim-RS, Brasil, 2005.
- SGARBIERI, V. C. Proteínas em alimentos protéicos. São Paulo: Varela, 1996.
- SHEIKHZADEH, G.A.; MEHRABIAN, M.A.; MANSOURI, S.H.; SARRAFI, A. Computational modelling of unsaturated flow of liquid in heap leaching-using the results of column tests to calibrate the model. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 48, 279–292, 2005.
- SHEPHERD, R. E.; ISSACSON, Y.; CHENSNY, L.; ZHANG, S.; KORTES, R.; JOHN, K. Lactobionic and gluconic acid complexes of Fe II and Fe III: Control of oxidation pathways by an organ transplantation preservant. *J. Inorg. Biochem.*, v. 49, p. 23-48, 1993.
- SHIMAZU,K.; TATENO,Y.; MAGARA,M.-Raney catalyst process for procucing it and process for procucing a sugar-alcohol using the same. PATENTE, US 6414201, Shizuoka, Japão, 2002.
- SIE, S. T.; KRISHNA, R. Process development and scale up III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. *Rev. Chem. Eng.*, v. 14, p. 203–252, 1998.
- SILVA, L. M. S.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Formation of two metal phases in the preparation of activated carbon-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 209, Issues 1-2, p. 145-154, 2001.
- SIMMS, P.J.; HICKS, K.B.; HAINES, R.M.; HOTCHKISS, A.T.; OSMAN, S.F. Separation of lactose, lactobionic acid and lactobionolactone by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, v.667, p. 67-73, 1994.
- SMITH, J. M. *Chemical engineering kinetics*. New York: McGraw-Hill, 1981.
- SONG, J.-R.; WEN, L.-X.; SHAO, L.; CHEN, J.-F.; Preparation and characterization of novel Pd/SiO<sub>2</sub> and Ca-Pd/SiO<sub>2</sub> egg-shell catalysts with porous hollow silica. *Appl. Surf. Sci.*, v. 253, p. 2678-2684, 2006.
- SOTTIEZ, P. Produtos derivados das fabricações queijeiras. In: LOUQUET, F. M. O Leite. Portugal: 2º vol. Coleção Euroagro. Publicações Europa-américa, p.397-436, 1985.
- SOUTHARD, J. H.; BELZER, F. O. Organ preservation. *Annu. Rev. Med.*, v. 46, p. 235-247, 1995.
- SPECCHIA, V.; BALDI, G. Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, v. 32, p. 515– 523, 1977.
- TARCA, L. A.; GRANDJEAN, B. P. A.; LARACHI, F. Embedding monotonicity and concavity in the training of neural networks by means of genetic algorithms: application to multiphase flow. *Comp. Chem. Eng.*, v. 28, p.1701–1713, 2004.

- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím. Nova*, vol.24, p.808-818, 2001.
- TIMMERMANS, E. Lactose derivatives: Functions and applications. In Whey Brussels. *Belgium: International Dairy Federation*, p. 233–250, 1997.
- TIMOFIECSYK, F. R. Minimização de resíduos em indústria de alimentos. In: Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, v. 18, p. 221-235, 2000.
- TOKAREV, A.V.; MURZINA, E.V.; KUUSISTO, J.; MIKKOLA, J.-P.; ERANEN, K.; MURZIN, D.YU. Kinetic behaviour of electrochemical potential in three-phase heterogeneous catalytic oxidation reactions. *J. Molecular Catalysis. A. Chemical*, v. 255, p. 199-208, 2006.
- TOLES, A. C.; MARSHALL, E. W.; JOHNS, M. M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon*, v. 37, p. 1207-1214, 1999.
- TOSUN, G. A study of cocurrent downflow of nonfoaming gas-liquid systems in a packed-bed. 1. flow regimes: search for a generalized flow map. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 23, p. 29-35, 1984.
- TRIVIZADAKIS, M.E.; KARABELAS, A.J. A study of local liquid/solid mass transfer in packed beds under trickling and induced pulsing flow. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 7684 – 7696, 2006.
- TRONCO, V. M. Manual para inspeção da qualidade do leite. Guaíba: UFSM, p.144, 1997.
- TSAMATSOULIS, D.; PAPAYANNAKOS, N. Axial dispersion and holdup in bench-scale trickle bed reactor at operating conditions. *Chem. Eng. Sci.*, v. 49, p. 523–529, 1994.
- TUREK, F., CHAKRABARTI, R.K., LANGE, R., GEIKE, R., FLOCK, W., On the experimental study and scale-up of three-phase catalytic reactors. Hydrogenation of glucose on nickel catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, v. 38, issue 2, p. 275-283, 1983.
- TURPIN, J. L.; R.L. HUNTINGTON, Predictions of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed beds. *AICHE J.*, v. 13, p. 1196–1202, 1967.
- USDA – United States Department of Agriculture. Disponível em: <<http://www.cnplg.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/industria/tabela0423.php>>; 2008. Acesso em: julho de 2011.
- USDEC. U. S. Manual de referência para produtos de soro dos Estados Unidos. *Dairy Export Council*. 1997.
- VALSECHI, O. A. Microbiologia dos alimentos. Araras-SP, Brasil, 2006.
- VAN DER MERWE, W.; NICOL, W. Characterization of multiple flow morphologies within trickle flow regime. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 9446–9450, 2005.
- VAN GORP, K., K. BOERMAN, E., CAVENAGHI, C. V., BERVEN, P. H. Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production. *Catal. Today*, v. 52, p. 349-361, 1999.
- VAN HERK, D.; KREUTZER, M.T.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Scaling down trickle bed reactors. *Catal. Today*, v. 106, p. 227-232, 2005.
- VAN HOUWELINGEN, A. J.; VAN SANDROCK, C.; NICOL, W. Particle wetting distribution in trickle-bed reactors. *AICHE Journal*, v. 52, p. 3532-3542, 2006.
- VEISSEYRE, R. Tecnología de los productos derivados del lactosuero y la mazada. In: *Lactología Técnica*, Zaragoza: Acríbia, p. 573-592 1988.

- VENTURINI, K. S.; SARCINELLI, M. F.; SILVA, L. C. Características do leite. Disponível em: <[http://www.agais.com/telomc/b01007\\_caracteristicas\\_leite.pdf](http://www.agais.com/telomc/b01007_caracteristicas_leite.pdf)>; 2007. Acesso em: agosto de 2011.
- VINKE, P.; WITT, D.; GOEDE, A. T. J. W.; VAN BEKKUM, H. IN: P. RUIZ, B. DELMON. Noble metal catalyzed oxidation of carbohydrates and carbohydrate derivatives. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 72, p. 1–20, 1992.
- VLEEMING, J.H.; KUSTER, B.F.M.; MARIN, G.B. Effect of platinum particle-size and catalyst support on the platinum-catalyzed selective oxidation of carbohydrates. *Catalysis Letters*, v. 46, p. 187–194, 1997.
- WAMMES, W. J. A.; WESTERTERP, K. R. The influence of reactor pressure on the hydrodynamics in a cocurrent gas–liquid trickle-bed reactor. *Chem. Eng. Sci.*, v.45, p. 2247–2254, 1990.
- WANG, J.; DONG, L. ZHENG, Y.H.G.; HU, Z.; Chen, Y. Dispersion on of NiO supported on  $\lambda$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/  $\lambda$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports. *J. Solid State Chem.*, v. 157, p. 274-282, 2001.
- WANG, R.; MAO, Z.S.; CHEN, J. Experimental and theoretical studies of pressured drop hysteresis in trickle bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 50, p. 2321-2328, 1994.
- WEISZ, P. B.; HICKS, J. S. Sorption-diffusion in heterogeneous systems. Part 2.—Quantitative solutions for uptake rates. *Trans. Faraday Soc.*, v. 63, p. 1807-1814, 1967.
- WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. 4<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, Inc., Oregon, U. S. A., 2001.
- WENKIN, M. ; TOUILLAUX, R. ; RUIZ, P. ; DELMON, B. ; DEVILLERS, M. Influence of metallic precursors on the properties of carbon-supported bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid. *Appl. Catal. A:Gen.*, v. 148, p. 181–199, 1996.
- WENKIN, M.; RUIZ, P.; DELMON, B.; DEVILLERS, M. The role of bismuth as promoter in Pd–Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconate. *J. Mol. Catal. A*, v. 180, p. 141- 159, 2002.
- WILKE, C.R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AICHE J.*, v. 1, p. 264–270, 1955.
- WILSON, L. L. Process for the manufacture of lactitol syrup, PATENTE US 6090429, Quincy, França, 2000.
- WILSON, M., HU, M., KURTH, M., HSICH, Y. L., KROCHTA, J.-Preparation and characterization of lactitol-based poly(ether polyols) for rigid polyurethane foam, *J. Appl. Polym. Set.*, v. 59:1759-1768, 1996.
- WU, Q.; HU, X.; YUE, P. L.; FENG, J.; CHEN, X., ZHANG, H.; QIAO, S. Modeling of a pilot-scale trickle bed reactor for the catalytic oxidation of phenol. *Separation and Purification Technology*, v. 67, p. 158–165, 2009.
- WU, Y.; AL-DAHHAN, M.H.; KHADILKAR, M.R.; DUDUKOVIC, M.P. Evaluation of trickle bed reactor models for a liquid limited reaction. *Chemical Engineering Science*, v. 51, 2721–2725, 1996.
- YUSUF, R. Liquid flow characteristics in heap and dump leaching, (*Dissertação de Mestrado*), University of New South Wales, Austrália, 1984.

## **APÊNDICE**

## APÊNDICE

### APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PADRÕES UTILIZADOS NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Com base nas curvas de calibração apresentadas pelas Figuras A1 até A5 foram calculadas as concentrações referentes aos reagentes e produtos referentes às operações de hidrogenação e oxidação da lactose. Em alguns casos, apenas a injeção de uma das concentrações do padrão ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) serviu de parâmetro para o cálculo das concentrações das amostras de reação.

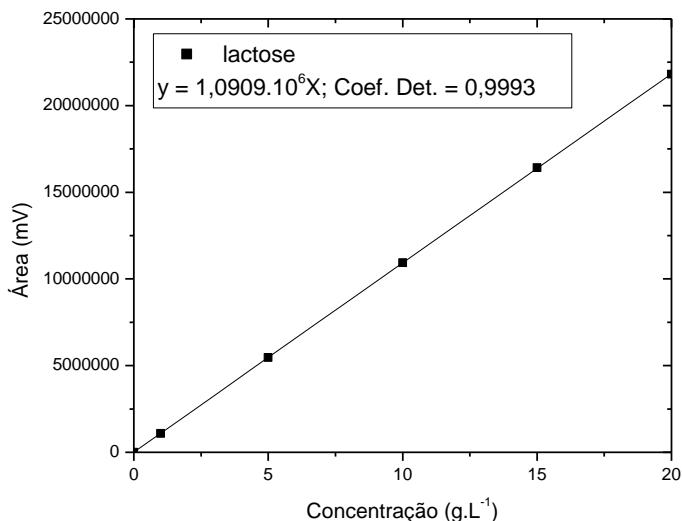


FIGURA A1 – Curva de calibração da lactose desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições:  $C_L = 1, 5, 10, 15 \text{ e } 20 \text{ g.L}^{-1}$ , coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ .

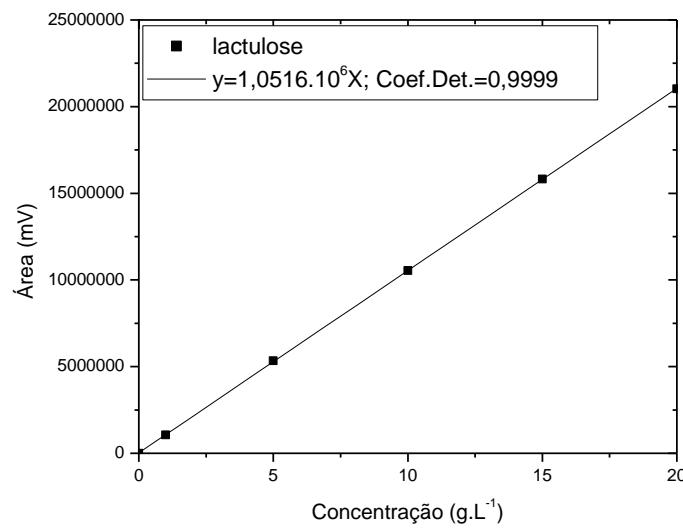


FIGURA A2 – Curva de calibração da lactulose desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições:  $C_{LE} = 1, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ g.L}^{-1}$ , coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ .

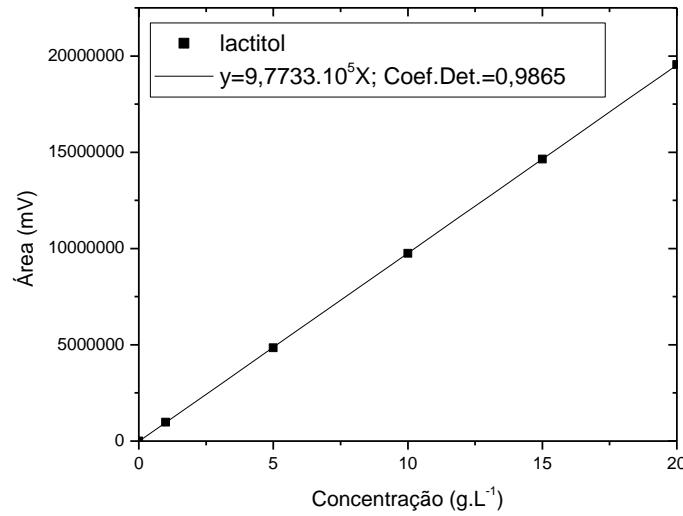


FIGURA A3 – Curva de calibração do lactitol desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE com detector de índice de refração. Condições:  $C_{OL} = 1, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ g.L}^{-1}$ , coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ .

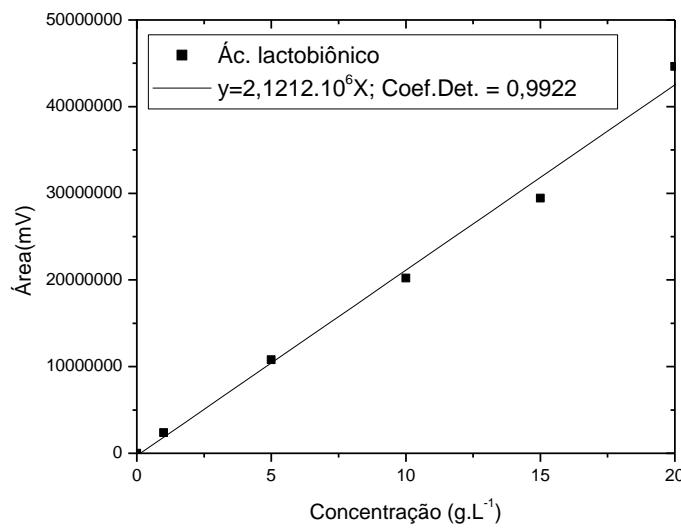


FIGURA A4 – Curva de calibração do ácido lactobiônico desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE com detector de UV/VIS. Condições:  $C_{AL} = 1, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ g.L}^{-1}$ , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 303K, fase móvel 5 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,60  $\text{mL.min}^{-1}$  e 220 nm.

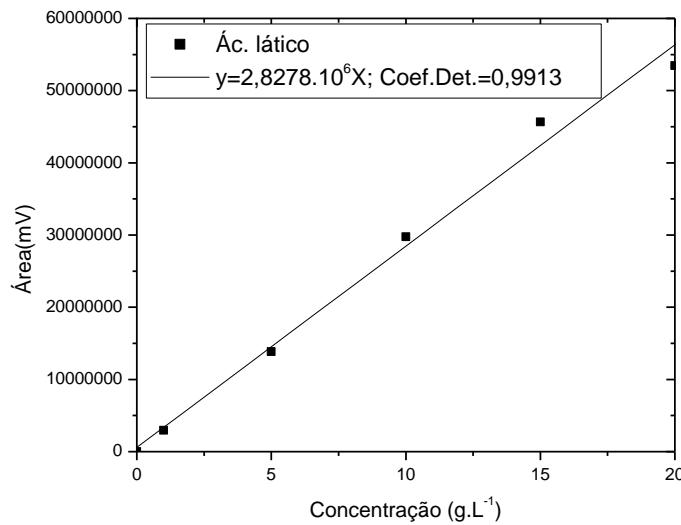


FIGURA A5 – Curva de calibração do ácido lático desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE com detector de UV/VIS. Condições:  $C_{ALT} = 1, 5, 10, 15$  e  $20 \text{ g.L}^{-1}$ , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 303K, fase móvel 5 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,60  $\text{mL.min}^{-1}$  e 220 nm.

## APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES REFERENTES AOS PADRÕES E ALGUMAS AMOSTRAS DE REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LACTOSE

Através das análises cromatográficas das amostras de reação referentes aos processos em batelada e contínuo das hidrogenações e oxidações da lactose e do soro serviram como ferramenta para a quantificação das conversões dos reagentes e rendimentos e seletividades dos produtos das referidas operações, conforme apresentado nas Figuras B1 até B17 que são os cromatogramas de algumas das amostras analisadas.

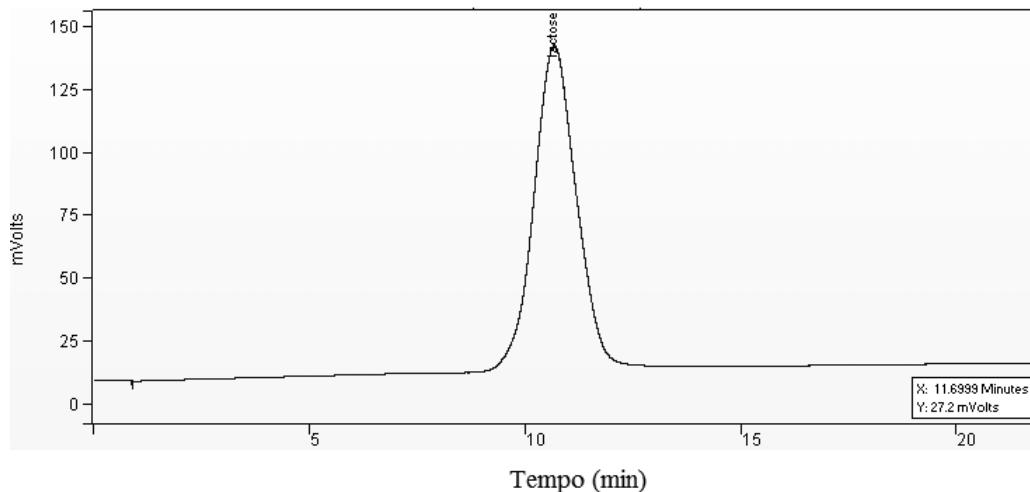


FIGURA B1 – Cromatograma do padrão da lactose com concentração de 10 g.L<sup>-1</sup>. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup> e tempo de retenção de 11,25 min.

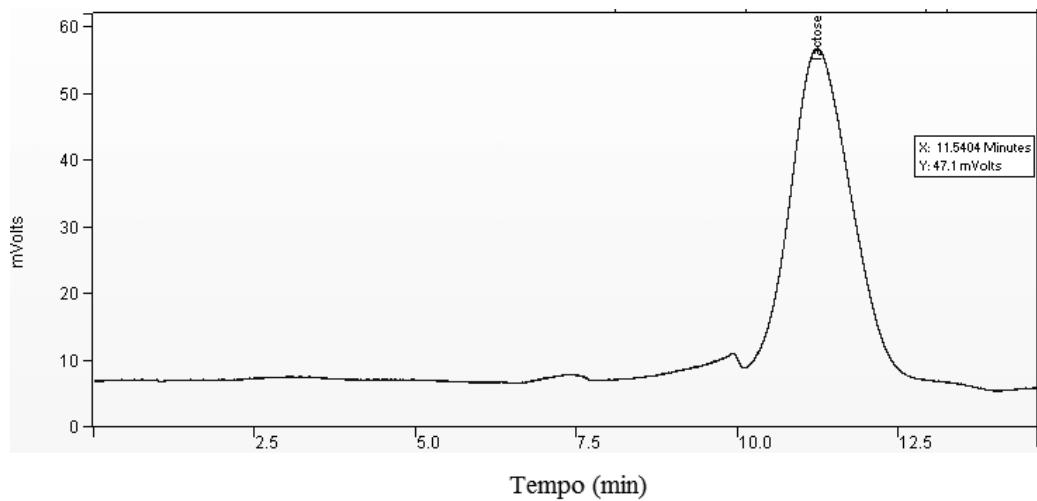


FIGURA B2 – Cromatograma do soro de queijo com concentração de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  (diluída de 1:5). Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$  e tempo de retenção de 11,32 min.

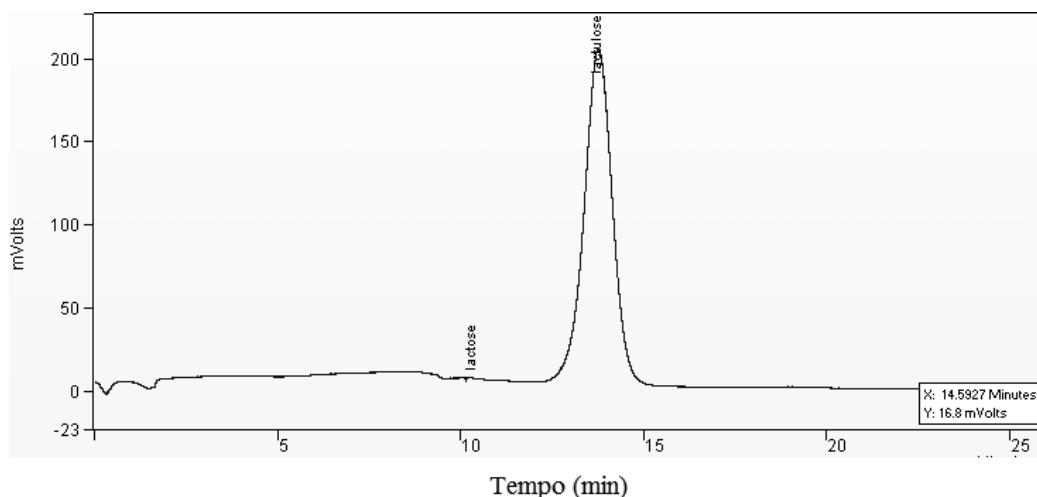


FIGURA B3 – Cromatograma do padrão de lactulose com  $15 \text{ g.L}^{-1}$ . Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$  e tempo de retenção de 13,75 min.

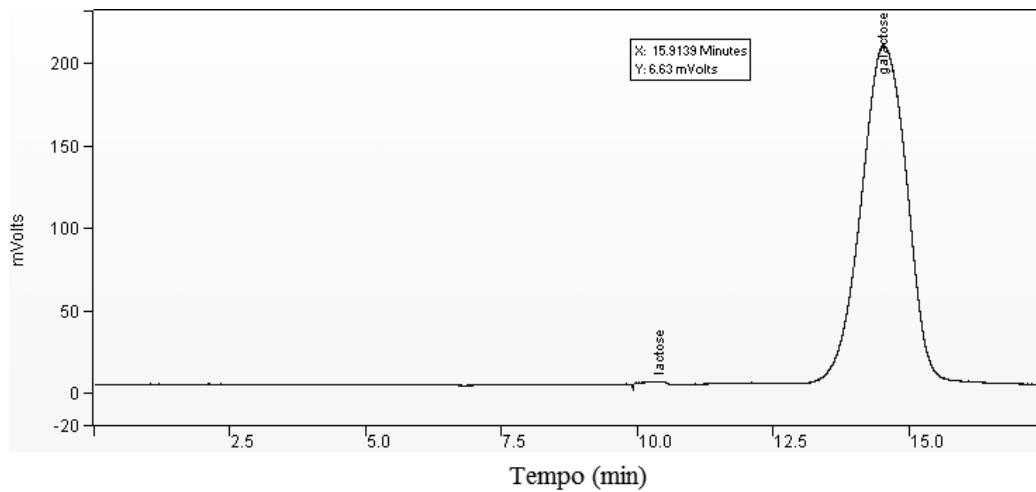


FIGURA B4 – Cromatograma do padrão de galactose com  $15 \text{ g.L}^{-1}$ . Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$  e tempo de retenção de 14,52 min.

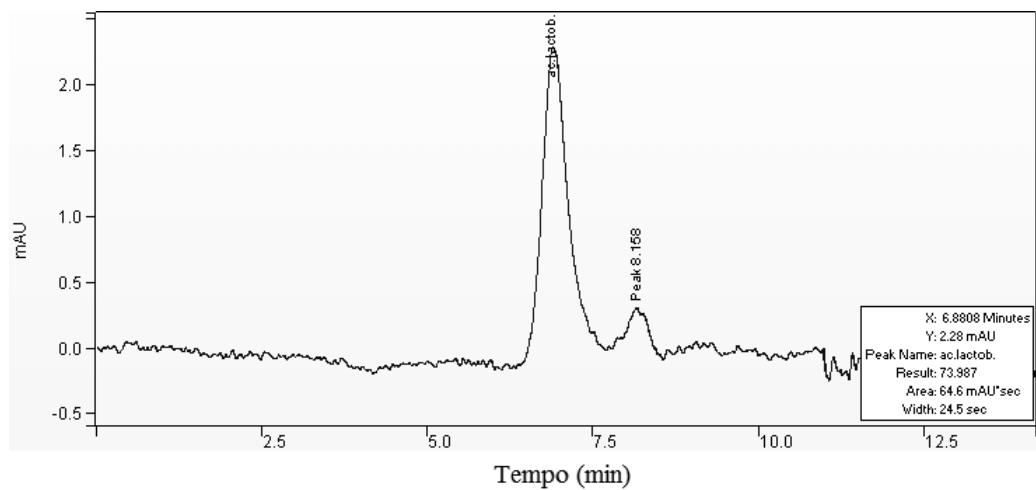


FIGURA B5 – Cromatograma do padrão de ácido lactobiônico com  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ , 220 nm e tempo de retenção de 6,90 min e 8,16 min.

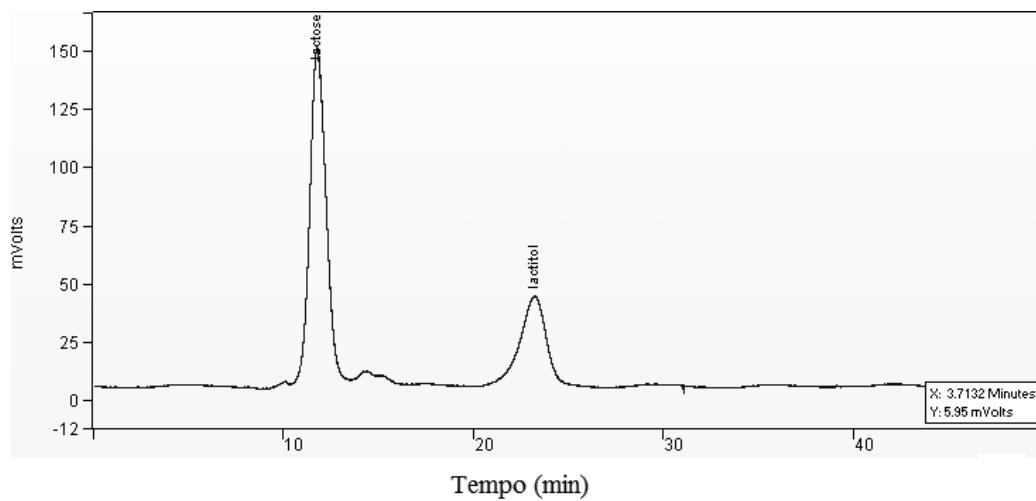


FIGURA B6 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação da lactose em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,25 min (lactose) e 22,50 min (lactitol).

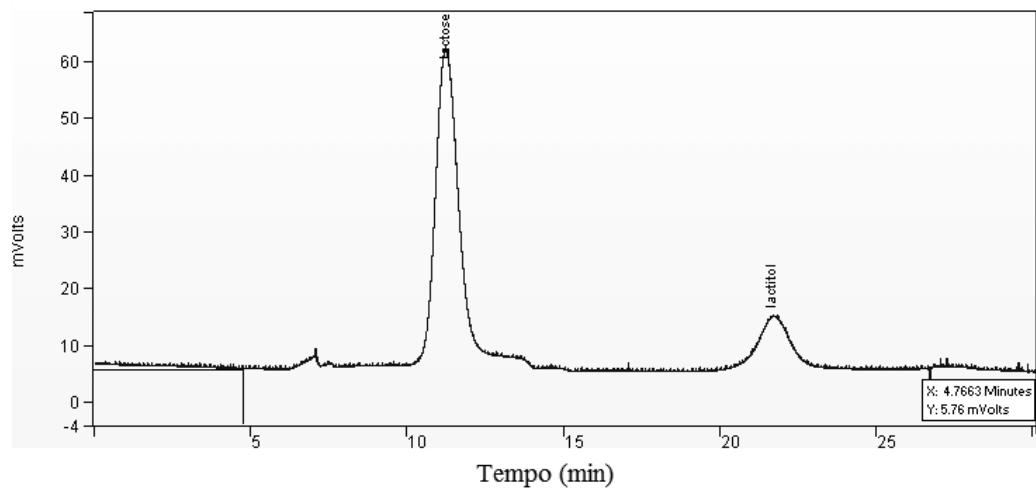


FIGURA B7 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação da lactose em leito de gotejante, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 10 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,18 min (lactose) e 22,24 min (lactitol).

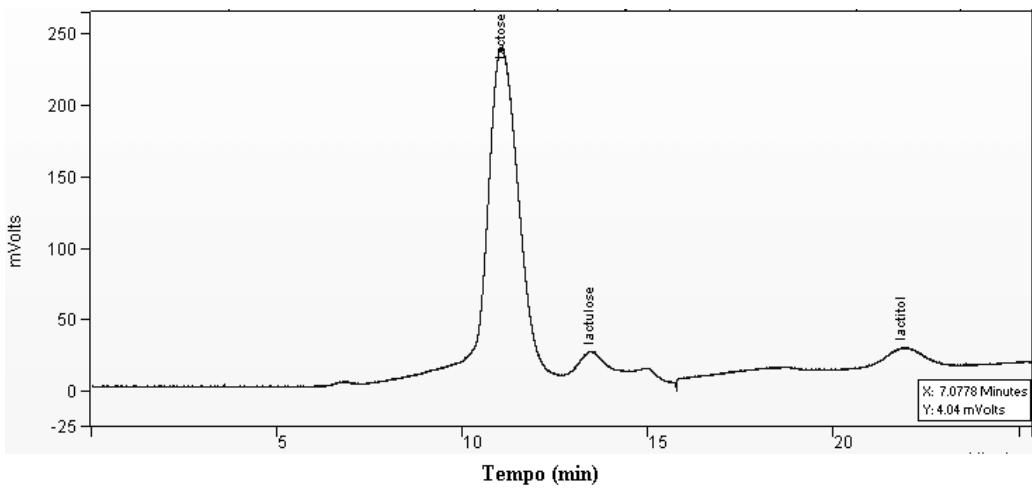


FIGURA B8 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação do soro em leito de lama, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 24 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , tempos de retenção de 11,24 min (lactose), 13,65 min (lactulose) e 22,13 min (lactitol).

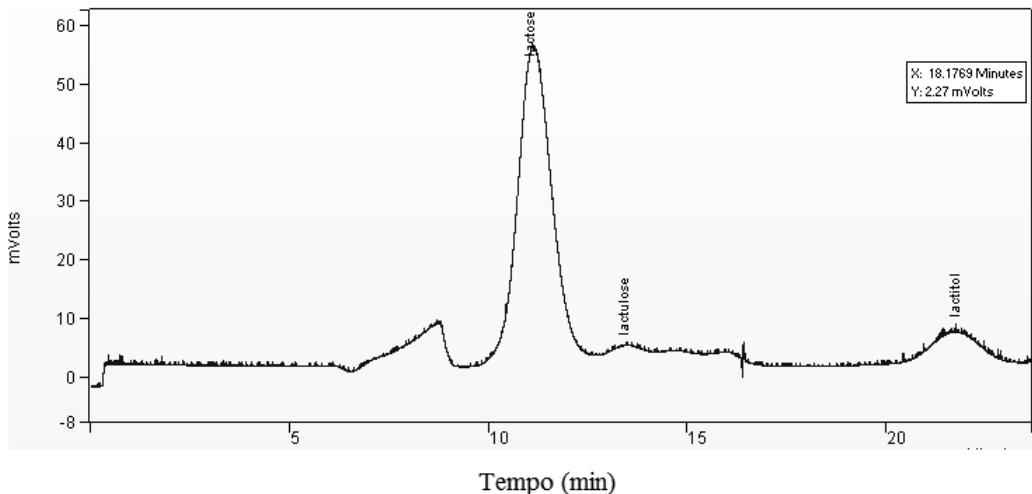


FIGURA B9 – Cromatograma de amostra de reação de hidrogenação do soro em leito gotejante, com catalisador de Ni(14,81% em massa)/C, a 10 bar, 403K. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q,  $0,60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , tempos de retenção de 11,35 min (lactose), 13,62 min (lactulose) e 21,85 min (lactitol).

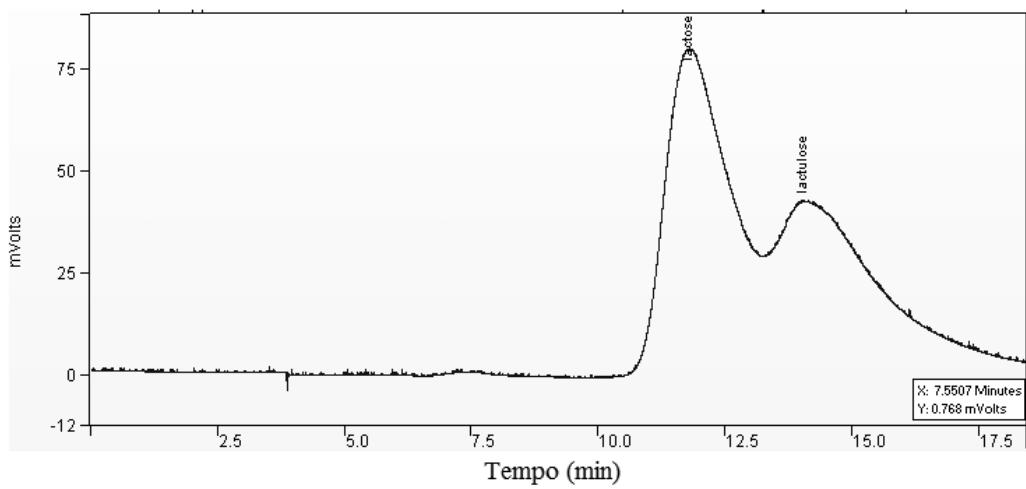


FIGURA B10 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,42 min (lactose) e 13,65 min (lactulose).

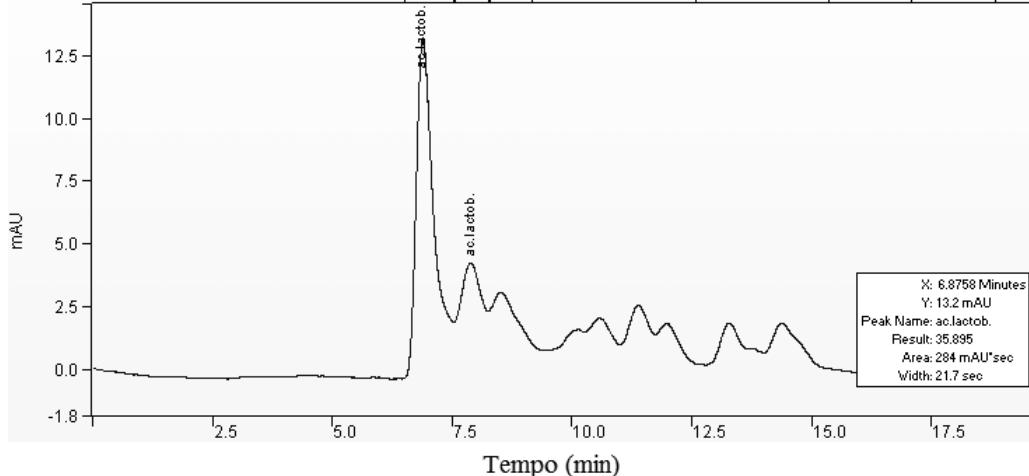


FIGURA B11 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, 220 nm, tempos de retenção de 6,87 min e 7,92 min.

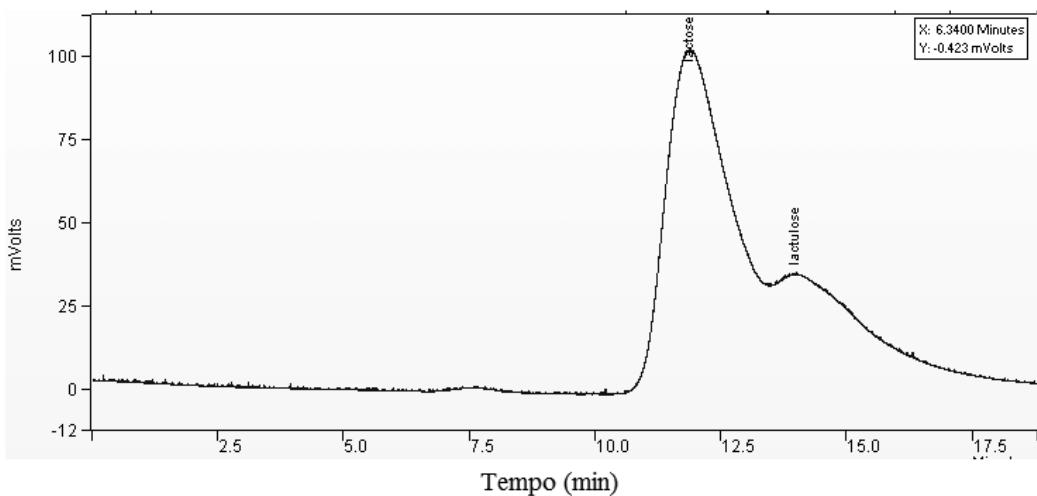


FIGURA B12 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,35 min (lactose) e 13,61 min (lactulose).

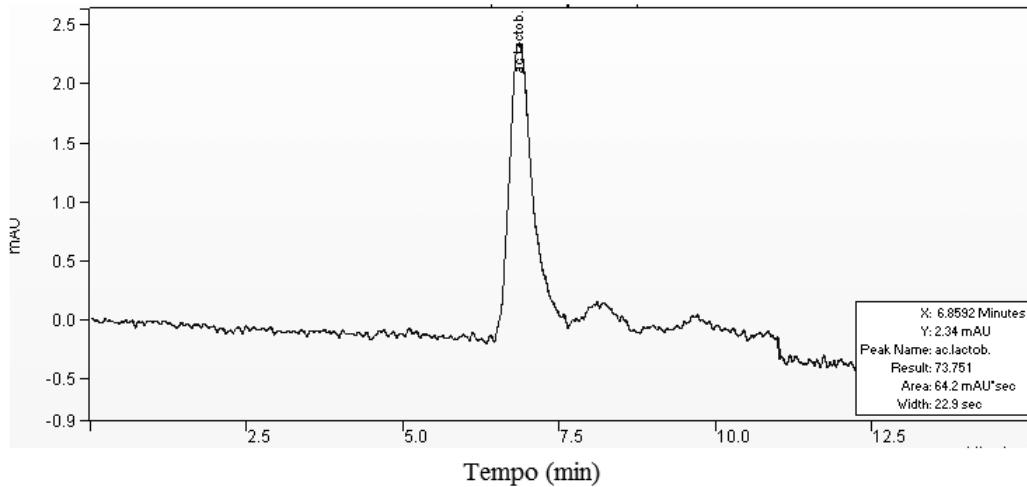


FIGURA B13 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação da lactose em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, 220 nm, tempos de retenção de 6,86 min e 8,13 min.

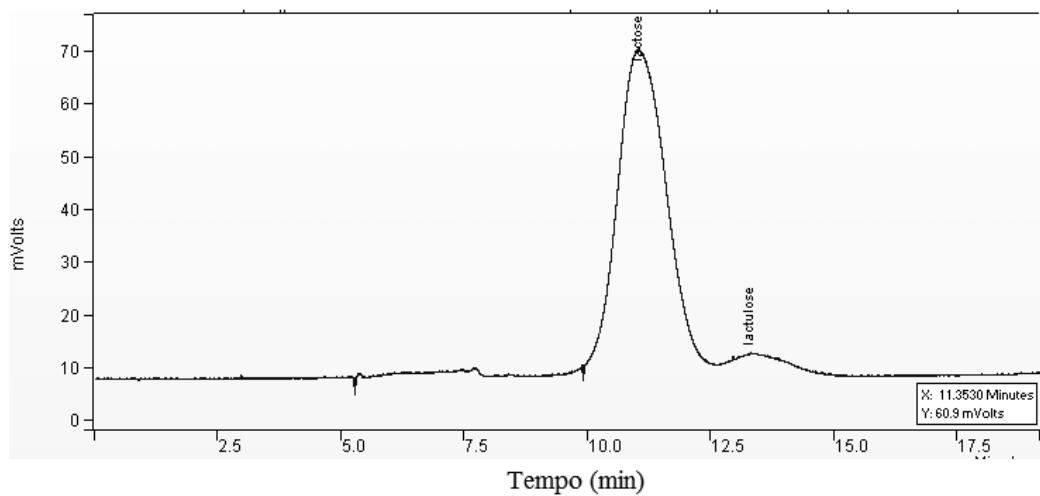


FIGURA B14 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,28 min (lactose) e 13,55 min (lactulose).

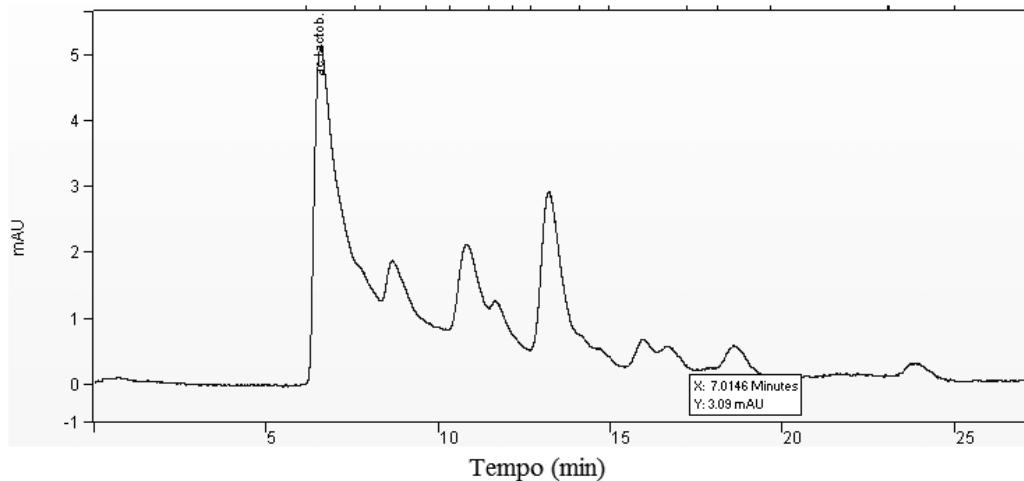


FIGURA B15 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito de lama, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, 220nm, tempos de retenção de 6,95 e 8,13 min.

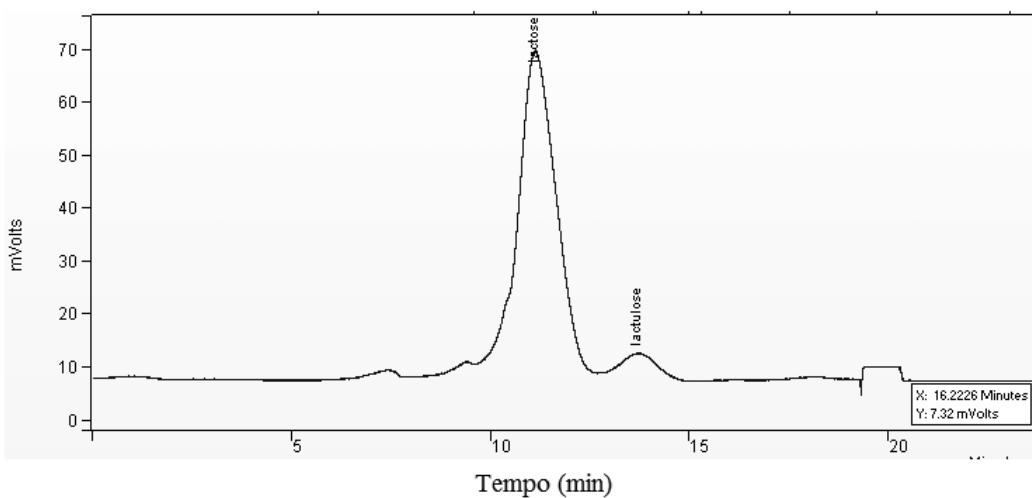


FIGURA B16 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87P em detector de índice de refração, a 353K, fase móvel água milli-Q, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, tempos de retenção de 11,32 min (lactose) e 13,61 min (lactulose).

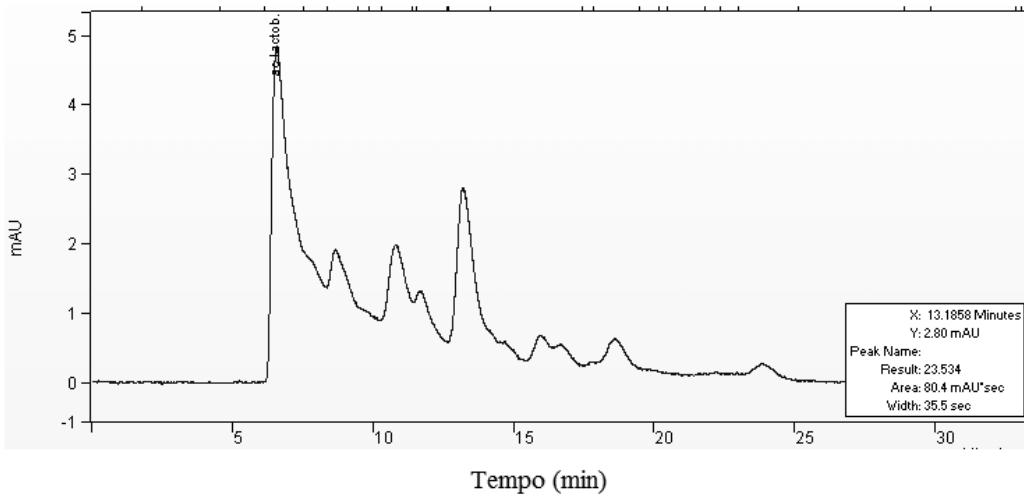


FIGURA B17 – Cromatograma de amostra de reação de oxidação do soro em leito gotejante, com catalisador de Pd(0,10% em massa)-Bi(0,68% em massa)/C, a 333 K, 8 bar, 0,5 M NaOH. Condições: coluna cromatográfica Aminex HPX-87H em detector de UV/VIS, a 303K, fase móvel 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,60 mL.min<sup>-1</sup>, 220nm, tempos de retenção de 6,91 min e 8,14 min.