



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

ELERSON MAX DOS SANTOS COSTA

**SÍNTESE DE CATALISADOR DE NÍQUEL E RUTÊNIO SUPORTADOS EM
ALUMINA, CINZA DA CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO PARA
EFETIVIDADE NA HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE PARA FORMAÇÃO DE
LACTITOL**

Recife

2024

ELERSON MAX DOS SANTOS COSTA

**SÍNTESE DE CATALISADOR DE NÍQUEL E RUTÊNIO SUPORTADOS EM
ALUMINA, CINZA DA CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO PARA
EFETIVIDADE NA HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE PARA FORMAÇÃO DE
LACTITOL**

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

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife

2024

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

Costa, Elerson Max dos Santos.

Síntese de catalisador de níquel e rutênio suportados em alumina, cinza da casca de arroz e carvão ativado para efetividade na hidrogenação da lactose para formação de lactitol / Elerson Max dos Santos Costa. - Recife, 2024.

54 p.

Orientador(a): Nelson Medeiros de Lima Filho

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2024.

Inclui referências, apêndices, anexos.

1. Lactitol. 2. Hidrogenação. 3. Catalisador. 4. Níquel . 5. Rutênio. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de . (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

SÍNTESE DE CATALISADOR DE NÍQUEL E RUTÊNIO SUPORTADOS EM ALUMINA, CINZA DA CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO PARA EFETIVIDADE NA HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE PARA FORMAÇÃO DE LACTITOL

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

Aprovado em: 30/09/2024

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO

Data: 18/10/2024 21:33:26-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco



Documento assinado digitalmente

ELIANE BEZERRA DE MORAES MEDEIROS

Data: 19/10/2024 21:59:27-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco



Documento assinado digitalmente

RAFAEL ARAUJO MELO

Data: 20/10/2024 09:20:42-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Rafael Araújo de Melo (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, minha namorada e minha família, pela confiança depositada em mim para realização desse sonho.

À equipe que faz parte do Laboratório de Processos Catalítico (LPC), em especial ao Doutorando Paulo Henrique Miranda de Farias, por todo apoio e compartilhamento de conhecimento imaculável para realização de todo o trabalho.

Como maior parte de contribuição nesse trabalho, um agradecimento muito especial vai para os professores Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiro e Dr Nelson Medeiro de Lima Filho, pelo acolhimento no Laboratório, toda paciência e ensinamentos durante todo período em que estive no LPC.

“O segredo da mudança é não focar toda
sua energia em lutar com o passado, mas
em construir o novo”
(Sócrates)

RESUMO

O lactitol é um açúcar-álcool (ou poliálcool) obtido pela hidrogenação catalítica da lactose. Ele é utilizado principalmente como adoçante em produtos alimentícios e farmacêuticos. Devido às suas propriedades, o lactitol tem várias aplicações, especialmente em alimentos para diabéticos e produtos com baixo teor de calorias. Sua produção pode ser observada por meio da hidrogenação da lactose. Este estudo utilizou a alumina, cinza da casca de arroz e carvão ativado como suporte para a produção de um catalisador bimetálico a base de níquel e rutênio por meio de via úmida incipiente. O catalisador foi utilizado na hidrogenação da lactose, carboidrato com altos índices de excedentes no mercado devido ao impulsionamento da indústria produtora de proteína do leite e de resíduos de indústrias de laticínios. Portanto, é de interesse econômico o beneficiamento deste composto em um produto de maior valor agregado, o lactitol. As reações foram realizadas em um reator do tipo PARR em períodos de 2 horas, a pressões de 650 Psi, as concentrações iniciais de 71,4 g/L de lactose e 5,0 g do catalisador preparado. Foram realizados ensaios para cada tipo de suporte mantendo a temperatura a 120°C. Foi observado um melhor resultado de seletividade e conversão na reação de 120°C com catalisador de Ni-Ru/CA, ocorrendo uma seletividade final para o lactitol de 100% e conversão de 99,94%. Também foram feitas reações utilizando o Ni-Ru/CA nas temperaturas de 80 e 100°C, com o intuito do cálculo da energia de ativação que foi de 61,33 kJ/mol. As análises de caracterização do catalisador foram feitas por meio de: método BET, DRX e TGA. Verificou-se ainda que através de uma absorção atômica a lixiviação do metal foi baixa com um valor de 0,0003%.

Palavras-chave: Lactitol; Hidrogenação; Catalisador; Níquel; Rutênio

ABSTRACT

Lactitol is a sugar-alcohol (or polyol) obtained by the catalytic hydrogenation of lactose. It is mainly used as a sweetener in food and pharmaceutical products. Due to its properties, lactitol has various applications, especially in diabetic foods and low-calorie products. Its production can be observed through the hydrogenation of lactose. This study utilized alumina, rice husk ash, and activated carbon as supports for the production of a bimetallic catalyst based on nickel and ruthenium via the incipient wetness impregnation method. The catalyst was used in the hydrogenation of lactose, a carbohydrate with high surplus levels in the market due to the growth of the dairy protein production industry and waste from dairy industries. Therefore, it is economically interesting to convert this compound into a higher-value product, lactitol. The reaction was carried out in a PARR-type reactor for 2 hours at pressures of 600-700 psi, with initial concentrations of 71.4 g/L of lactose and 5.0 g of the prepared catalyst. Tests were conducted for each type of support, maintaining the temperature at 120°C. The best selectivity and conversion results were observed in the reaction at 120°C with the Ni-Ru/AC catalyst, achieving a final selectivity for lactitol of 100% and a conversion of 99.94%. Reactions were also conducted using Ni-Ru/AC at temperatures of 80 and 100°C to calculate the activation energy, which was 61.33 kJ/mol. The catalyst characterization analyses were performed using the BET method, XRD, and TGA. It was also verified that, through atomic absorption, the metal leaching in the reaction solution was low, with a value of 3 ppm.

Key-words: Catalysts; Hydrogenation; Lactitol; Nickel; Ruthenium

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Hidrogenação da lactose na obtenção do Lactitol.....	16
Figura 2-Reação de hidrogenação da lactose em solução aquosa com os subprodutos.	17
Figura 3-Molécula de lactitol.....	20
Figura 4 - Dispositivo Experimental do reator PARR	28
Figura 5 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).	29
Figura 6 - Isotermas de adsorção de N ₂ pelo método BET	31
Figura 7 - Esquema de um aparelho de AAS.....	33
Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção para o suporte CA	34
Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção para o catalisador CA/Ni-Ru.....	35
Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção do suporte CCA.....	36
Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador CCA/Ni-Ru	36
Figura 12 - Difratoograma de Raio-X para o suporte CA.....	38
Figura 13 - Difratoograma de Raio-X para o catalisador Ni-Ru/CA	38
Figura 14 - Difratoograma para o suporte CCA	39
Figura 15 - Difratoograma para o catalisador Ni -Ru/CCA.....	39
Figura 16 - Difratoograma para o catalisador Ni -Ru/Al ₂ O ₃	40
Figura 17 - Análise termogravimétrica do carvão ativado.....	41
Figura 18 - Resultados com relação aos suportes. Condições de reação: 120°C; 500 rpm; 5 g de catalisador, 71,4 g/L de lactose; tempo 2 hrs.....	42
Figura 19 - Modelo heterogêneo para a reação a 120°C.....	44
Figura 20 - Modelo heterogêneo para a reação a 100°C.....	44
Figura 21- Modelo heterogêneo para a reação a 80°C.....	45
Figura 22 - Conversão e seletividade com o aumento da temperatura / Ni-Ru/CA. Condições de reação: 5 g de catalisador; 500 rpm; 71,4 g/l de lactose, 650 psi.....	45
Figura 23 - Relação da constante cinética com a temperatura.	46
Figura 24 - Curva de calibração da lactose.....	55
Figura 25 - Curva de Calibração do lactitol.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Contaminantes químicos da alumina.	22
Tabela 2- Composição da cinza da casca de arroz de acordo com estudos.	24
Tabela 3 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros (CA).....	35
Tabela 4 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros (CCA)	37
Tabela 5 - Valor da energia de ativação para etapa reacional.....	47
Tabela 6 - Dados da reação com Ni-Ru/Al ₂ O ₃ 120°C	56
Tabela 7 - Dados da reação com Ni-Ru/CCA 120°C.	56
Tabela 8 - Dados da reação com Ni-Ru/CA 120°C	56
Tabela 9 - Dados da reação com Ni-Ru/CA 100°C	56
Tabela 10 - Dados da reação Ni-Ru/CA 80°C	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Absorbância
Å	Ångström
AAS	Espectrometria por absorção atômica
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
atm	Pressão atmosférica
BET	Brunauer-Emmet-Teller
°C	Graus Celsius
CA	Carvão ativado
CCA	Cinza da Casca de Arroz
CLEA	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
cm	Centímetro
DP	Diâmetro do poro
DRX	Difratometria de Raios X
g	Gramas
hr	Horas
K	Kelvin
L	Litros
mA	MiliAmpère
min	Minutos
mol	Mols
Ni	Níquel metálico
Rpm	Rotações por minuto
Ru	Rutênio
Ru ⁺	Íon de Rutênio
S	Seletividade
SBET	Área superficial pelo método BET
SiO ₂	Dióxido de silício
psi	Libra-força por polegada quadrada
TGA	Análise termogravimétrica
VP	Volume do poro
X	Conversão
%	Porcentagem
°	Grau
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE PARA PRODUÇÃO DE LACTITOL	20
2.1.1	Formação de Lactulitol, Sorbitol, Galactitol e Ácido Lactobiônico, como subprodutos.	21
2.2	ALUMINA(Al_2O_3).....	21
2.3	CA Carvão ativado.....	22
2.4	CCA – Cinza da Casca de Arroz.....	23
3	METODOLOGIA	26
3.1.3	Calcinação do sal de Níquel.....	27
3.1.4	Redução do Rutênio	27
3.2	HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA LACTOSE.....	27
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	30
3.3.1	Ensaio superficial de área (BET).....	30
3.3.2	Difração de raios-X (DRX).....	32
3.3.3	Análise termogravimétrica (TGA e DTG).....	32
3.3.4	Análise por absorção atômica	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	34
4.1.1	Fisissorção do Nitrogênio (BET).....	34
4.1.2	Difração de raios-X.....	37
4.1.3	Análise Termogramétrica.....	41
4.2	HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE.....	41
4.2.1	Efeito do suporte na hidrogenação	41
4.2.2	Modelagem cinética para o mecanismo de reação	42
4.2.3	Efeito da temperatura na reação com catalisador de Ni-Ru/CA.....	425
4.2.4	Cálculo da Energia de Ativação com o efeito da temperatura.....	426
4.2.5	Absorção atômica para determinação da concentração de metal na reação.....	47
5	CONCLUSÕES	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
	APÊNDICES A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	55
	APÊNDICES B – DADOS DAS REAÇÕES	56

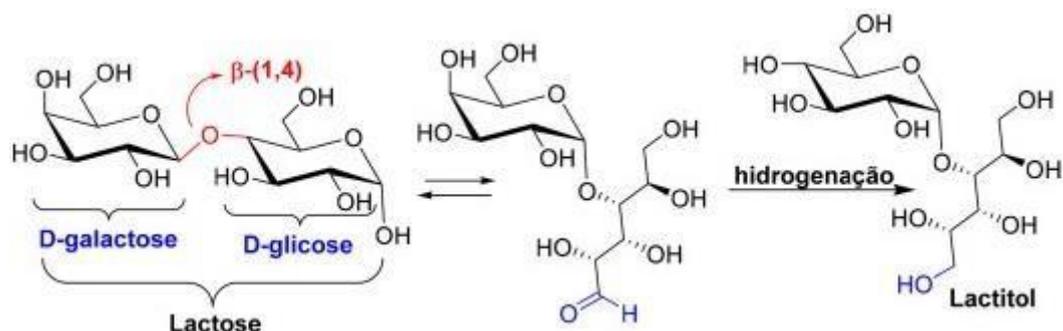
1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por produtos derivados do leite, como a proteína do soro do leite (whey protein), tanto como ingredientes em alimentos industrializados quanto como suplementos alimentares, tem levado a um aumento contínuo na produção de lactose como subproduto nos últimos anos. Este aumento rápido na disponibilidade de lactose, combinado com a baixa demanda do mercado por este açúcar específico, resultou em uma queda no preço da lactose (Cheng; Martínez-Monteagudo, 2019).

Diante desse cenário, a indústria tem se interessado em utilizar a lactose como matéria-prima para a produção de produtos mais valorizados pelo mercado consumidor. A lactose é um dissacarídeo composto pelos monossacarídeos D-galactose e D-glicose, unidos por uma ligação glicosídica β (1,4'), onde o carbono 1 da galactose se liga ao carbono 4 da glicose. É comum encontrar pessoas intolerantes à lactose, pois não produzem a enzima lactase necessária para degradar a lactose (Forezi *et al.*, 2022).

O lactitol elimina o problema da intolerância à lactose, uma vez que não necessita da enzima lactase para ser digerido. Além de proporcionar doçura, o lactitol possui baixo valor calórico e tem diversas aplicações nas indústrias de alimentos, laticínios e produtos farmacêuticos. Ele é utilizado na formulação de produtos de panificação, chocolates, doces, confeitos, sobremesas e gomas de mascar (Martínez-Monteagudo; Enteshari; Metzger, 2019). O edulcorante lactitol é um composto sintético, produzido pela redução do grupo aldeído da unidade da D-glicose presente na lactose, representado pela Figura 1.

Figura 1-Hidrogenação da lactose na obtenção do Lactitol.

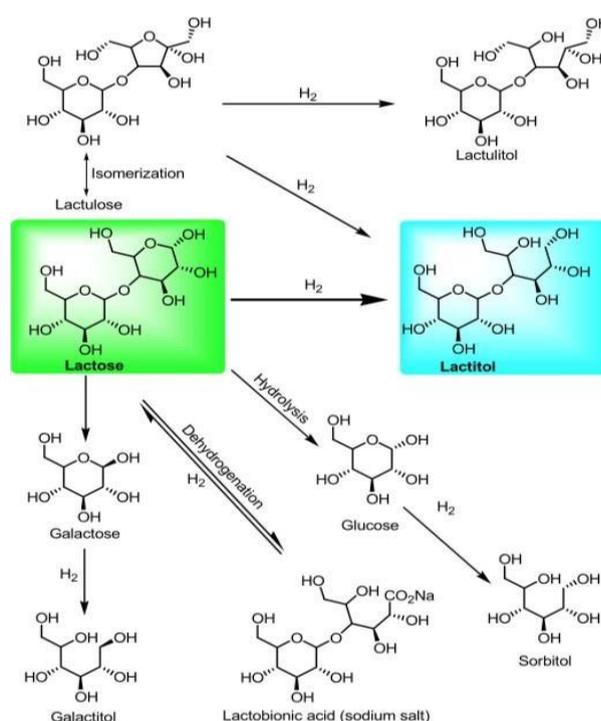


Fonte: Cheng; Martínez-Monteagudo, 2019.

Na área farmacêutica, estudos mostram sua capacidade de ser um bom estimulante da flora intestinal, tendo ação probiótica (Ramos-Ramos *et al.*, 2020).

A hidrogenação da lactose para produzir lactitol, ilustrado na Figura 2, é um processo desafiador devido à sua complexidade e à possibilidade de formação de diversos subprodutos. Estudos indicam que catalisadores bimetálicos à base de níquel e rutênio, suportados em dióxido de titânio, exibem uma seletividade notavelmente alta para a produção de lactitol, atingindo 99,4% de seletividade (Mishura *et al.*, 2018).

Figura 2-Reação de hidrogenação da lactose em solução aquosa com os subprodutos.



Fonte: Mishura *et al.*, 2018.

Uma das características de um catalisador é ser ativo, seletivo, estável, possuir vida longa e fácil regeneração. Dessa forma, para este tipo de reação indica-se catalisadores suportados por Níquel, Rutênio, Paládio, entre outros (Cheng; Martínez-Montegudo, 2019), sendo de extremo interesse o estudo que agregue à utilização de suporte como Alumina, Carvão Ativado e Cinza da Casca do Arroz, verificando o mais efetivo na conversão de lactose em lactitol, para beneficiar no uso do composto que está em abundância, mas possui baixa demanda que é a lactose.

Dessa forma, ao observar as diversas variáveis que existem nas reações catalíticas, o presente trabalho objetiva avaliar o processo de deposição de níquel e rutênio nos suportes de Alumina, Cinza da Casca de Arroz (CCA) e Carvão Ativado (CA), para o estudo da eficiência visando as reações de beneficiamento da lactose por meio de sua hidrogenação catalítica. Sendo assim os objetivos específicos são:

- Realizar a preparação de catalisadores a base de níquel e rutênio por metodologia incipiente;
- Realizar a caracterização dos catalisadores por meio das técnicas de TGA , BET, DRX;
- Realizar testes de eficiência e seletividade para os catalisadores por meio de reações de hidrogenação da lactose para produção de lactitol;
- Ao definir o catalisador mais eficiente, realizar a reação de hidrogenação em diferentes temperatura, para obtenção da modelagem cinética e energia de ativação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

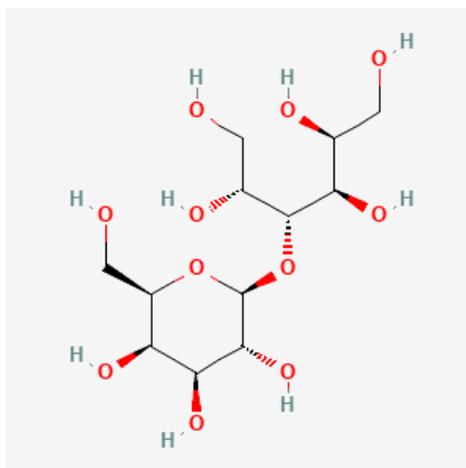
Para a realização do trabalho, é essencial conduzir um estudo aprofundado que inclua uma fundamentação teórica sólida e uma revisão abrangente da literatura existente sobre o tema. Isso deve envolver a análise crítica de artigos acadêmicos, livros, normas técnicas e outras fontes relevantes, a fim de identificar os avanços mais recentes, as lacunas no conhecimento atual e as abordagens metodológicas utilizadas por outros pesquisadores. Além disso, é importante contextualizar o tema dentro do cenário atual da área de estudo.

2.1 HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE PARA PRODUÇÃO DE LACTITOL

Na década de 1920, foi desenvolvida uma técnica para a preparação de catalisadores de níquel específicos para este tipo de reação. Esta técnica envolve a impregnação de um metal catalítico, como o níquel, em um metal cataliticamente inativo, como o alumínio. Em seguida, o metal inativo é lixiviado e pulverizado, resultando na preparação dos catalisadores de Raney-Ni (Cheng; Martínez-Monteagudo, 2019). Como forma de obter produtos de maiores valores, a lactose foi submetida à reação de hidrogenação para obtenção do lactitol, onde o mesmo se caracteriza por ser um composto bastante utilizado na indústria podendo servir como laxante, surfactante, emulsificante e na indústria de alimentos dietéticos como adoçante, além de ser presente na produção de polímeros e hidrogéis (Cheng; Martínez- Monteagudo, 2019).

O lactitol (4-O- β -D-galactopiranosil-D-glucitol) é produzido pela hidrogenação catalítica da lactose, resultando em um poliálcool composto por galactose e sorbitol. Este processo é realizado por hidrogenação gasosa, usando níquel como catalisador, em uma solução de lactose (30-40%) em água a 100°C. Suas características de estabilidade e solubilidade fazem do lactitol um ingrediente aplicável em vários produtos alimentícios, como chocolates para diabéticos ou com baixo teor calórico, produtos de panificação, confeitaria em geral e todos os derivados do leite (Ashwin *et al.*, 2019). A Figura 3 mostra a molécula de lactitol que representa um álcool de açúcar, ou seja, um composto orgânico derivado de um açúcar contendo um grupo hidroxila (-OH).

Figura 3-Molécula de lactitol



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2020.

Para Ribeiro *et al.* (2020), o lactitol é produzido por meio da hidrogenação catalítica de uma solução de lactose a 30-40%, realizada a 100°C, na presença de catalisadores de níquel. A mesma pode ocorrer em uma autoclave sob uma pressão de 40 bar. Após a hidrogenação, a solução resultante é filtrada e purificada. Por fim, a solução purificada de lactitol é iniciada a um processo de cristalização, obtendo-se o produto final.

Conforme Cheng e Martínez-Monteagudo (2019), o lactitol, é considerado de baixo teor calórico com grande potencial de aplicação na indústria alimentícia, é obtido a partir da lactose por meio de uma reação de hidrogenação catalítica. Esse processo geralmente ocorre em três fases: a fase líquida é composta pela solução do reagente (lactose), a fase gasosa é representada pelo hidrogênio, e a fase sólida é o catalisador.

2.1.1 Formação de Lactulitol, Sorbitol, Galactitol e Ácido Lactobiônico, como subprodutos

A depender da seletividade do catalisador utilizado e das condições físico-químicas do meio, a hidrogenação da lactose pode gerar subprodutos diferentes do principal, o lactitol, conforme apresentado na Figura 2 (Cheng; Martínez-Monteagudo, 2019). No caso da produção de lactitol, é comum o surgimento do subproduto lactulitol em pequenas quantidades (Zhang *et al.*, 2020, p. 9488). Esse açúcar de álcool é formado quando a lactose sofre isomerização, convertendo-se em lactulose, que, por sua vez, é hidrogenada, resultando no lactulitol (Cheng; Martínez-Monteagudo, 2019, p. 86).

Além disso, é possível que ocorra a hidrólise do lactulitol, gerando sorbitol e galactose.

A formação dos subprodutos sorbitol e galactitol, além de poder ocorrer pela hidrólise do lactulitol, também acontece quando a lactose é hidrolisada, formando glicose e galactose. Esses compostos são então hidrogenados, resultando na formação de sorbitol e galactitol (Mishra *et al.*, 2018, p. 326).

Por outro lado, a formação do ácido lactobiônico está associada ao equilíbrio entre os processos de desidrogenação e hidrogenação da lactose, levando à formação de um sal (Mishra *et al.*, 2018, p. 326). Esse composto é formado pela ligação de uma molécula de ácido glucônico a uma molécula de galactose.

Além da rota química, o ácido lactobiônico também pode ser obtido por rotas enzimáticas microbianas (Cardoso *et al.*, 2019, p. 1672). Estudos indicam que a formação dos subprodutos segue a cinética descrita, onde a produção de sorbitol e galactitol depende da formação de lactitol, enquanto as formações de lactulitol e ácido lactobiônico estão ligadas à decomposição da lactose (Doluda *et al.*, 2013, p. 14076).

2.2 ALUMINA (Al_2O_3)

A alumina é amplamente utilizada em catálise, tanto como catalisador quanto como suporte catalítico, devido às suas propriedades favoráveis. Ela possui uma área específica entre 150 e 250 m^2/g , diâmetro de poros de 7,5 a 25 nm e volume de poros de 0,5 a 1,0 cm^3/g , características que favorecem a seletividade e a reatividade em reações heterogêneas. Sua acidez é considerada fraca a moderada e apresenta alta estabilidade térmica (Zhang *et al.*, 2022). O amplo uso da alumina em catálise como suporte da fase ativa, deve-se ao seu baixo custo, considerável estabilidade térmica e à eficiente dispersão do metal impregnado. Isso é atribuído, principalmente, aos elevados valores de área superficial das suas estruturas cristalinas de transição (França, 2020). Muitos estudos de análise da composição físico-química da alumina foram realizados análises para determinar quais os principais componentes e suas composições, como mostra na Tabela 1.

Tabela 1- Contaminantes químicos da alumina.

Elemento	Peso (%)
SiO ₂	máx. 0,015
Fe ₂ O ₃	máx. 0,020
Na ₂ O	máx. 0,450
CaO	máx. 0,050
P ₂ O ₅	máx. 0,0012
K ₂ O	máx. 0,018
Li ₂ O	máx. 0,017
ZnO	máx. 0,0015
V ₂ O ₅	máx. 0,0025
TiO ₂	máx. 0,0025

Fonte: Marcu *et al.*, 2018.

Li *et al.* (2013) afirmaram que o amplo uso da alumina como suporte da fase ativa em processos catalíticos, especialmente em respostas de reforma, deve ao seu baixo custo, elevada estabilidade térmica e à dispersão eficiente do metal impregnado. Esses fatores estão diretamente relacionados aos altos valores da área superficial das suas estruturas cristalinas de transição.

Segundo Figueredo (2022), a síntese do catalisador é um fator que afeta bastante sua atividade, seja pela razão molar dos metais, sua organização no suporte, tipo de suporte, forma de impregnação e/ou ativação, e até mesmo os precursores dos metais utilizados na síntese.

Thompson e Lamb (2016) investigaram estudos bimetálicos de Re e Pd suportados em alumina, sintetizados por diferentes métodos de adição e precursores metálicos distintos. No método de impregnação, foi avaliada a co-precipitação. Esses catalisadores foram calcinados a 350°C, utilizando-se Pd(NO₃)₂ e HReO₄ como precursores dos metais Pd e Re, respectivamente.

O uso da Alumina como suporte pode ser utilizado em diversos estudos envolvendo hidrogenação, como a do CO₂, que utiliza catalisadores heterogêneos, como o cobre-zinco-alumina (Cu-Ni-Zn/Al₂O₃), que na aplicação industrial, são melhores que os catalisadores homogêneos em termos de estabilidade, separação, reutilização e manipulação, consequentemente resultam em um menor custo do processo (Kar *et al.*, 2018; Dang *et al.*, 2019).

2.3 CA - Carvão ativado

O carvão ativado é um material muito utilizado em diversas aplicações. Algumas destas incluem a separação e purificação de gás, recuperação de solventes, tratamento de água e de

esgoto, recuperação de ouro, suportes de catalisadores, entre outros (Poinern *et al.*, 2011).

O alto desempenho do carvão ativado utilizado como suporte tem bastante influência nas reações de hidrogenação, dessa forma os estudos sobre esse tipo de suporte para catalisadores são bastante amplos. Para Nemanashi *et al.* (2018) utilizar suportes com alta área específica é mais vantajoso para reações de hidrogenação, já que esses suportes tendem a apresentar uma maior dispersão da fase metálica, que é a fase ativa dessas reações.

A importância e a crescente demanda pelo uso de carvões ativados derivam das propriedades naturais deste material, incluindo suas características físicas e químicas (Zanella, 2014). O carvão ativado tem sido amplamente utilizado como suporte de catalisadores na hidrogenação devido às suas propriedades únicas, como alta área superficial, porosidade ajustável e capacidade de dispersar e estabilizar partículas metálicas. Podem ser produzidos a partir de diversas fontes de biomassa, como cascas de nozes, caroços de frutas, resíduos de café e palha. O processo de ativação geralmente envolve a carbonização da biomassa seguida de tratamento com agentes ativadores químicos ou físicos, resultando em um material com alta porosidade e área superficial. Essas propriedades são cruciais para suportar metais catalíticos e promover a reatividade necessária para processos de hidrogenação (Iwanow *et al.*, 2020).

O uso de catalisadores baseados em partículas metálicas de rutênio (Ru) e níquel (Ni) suportadas em carvão ativado tem sido amplamente investigado devido ao seu excelente desempenho em reações de hidrogenação (Azar; Lillo-Ródenas; Román-Martínez, 2020). Komanoya *et al.* (2014) relataram rendimento de sorbitol de 68% com um catalisador de Ru/CA e um processo de moagem mista. O melhor resultado obtido apresentou 100% de conversão, 97,3% de seletividade para o 1,2-propanodiol e 2,5% para o 1-propanol, nas seguintes condições operacionais: temperatura de 150°C, pressão de 60 bar, concentração inicial de ácido láctico de 0,55 mol/L e 4 horas de reação (Akiyama *et al.*, 2014).

2.4 CCA – Cinza da Casca de Arroz

Diversos estudos têm analisado a composição química das cinzas da casca do arroz, com foco particular na presença de óxidos neste resíduo. A casca do arroz é constituída por uma combinação de celulose, hemicelulose e lignina, além de conter uma quantidade significativa de sílica e outros óxidos (Mirmohamadsadeghi; Karimi, 2020).

A análise revela que as cinzas são ricas em sílica (SiO₂), representando até 20% do peso da casca. Outros óxidos presentes incluem potássio (K₂O), cálcio (CaO), magnésio (MgO) e alumínio (Al₂O₃), componentes utilizados em diversas aplicações industriais, como na

fabricação de cimento e materiais cerâmicos (Ullal; Shivaramu; Aveen, 2022). A Tabela 2 ilustra com mais clareza tais composições.

Tabela 2-Composição da cinza da casca de arroz de acordo com estudos.

Autores	Composição de óxidos em % (massa)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	MgO	P ₂ O ₅
Park <i>et al.</i> , (2005)	92,92	0,11	0,10	0,22	2,14	0,99	0,114	0,24	0,34
Rukzon <i>et al.</i> , (2009)	92,0	0,29	0,10	1,28	0,05	2,19	N.I.	0,37	N.I.
Raheem; Kareem (2017)	82,14	1,34	1,27	1,21	0,14	2,09	N.I.	1,96	6,44
Vayghan <i>et al.</i> , (2013)	97,90	0,002	0,16	0,27	0,18	0,18	N.I.	0,09	0,13
Ferreira (2013)	89,68	0,23	0,16	0,63	0,11	0,33	N.I.	0,38	0,52

*N.I. – Não Informado.

Fonte: Lopes, 2022.

Existem muitos estudos sobre o uso das cinzas da casca do arroz (CCA) em diversas áreas. Uma das principais aplicações é na geração de energia, onde a queima da casca do arroz pode substituir o biodiesel em pequenas usinas elétricas (Quispe; Navia; Kahhat, 2017). Além disso, as CCA são usadas na produção de etanol, onde a celulose e a hemicelulose são hidrolisadas com álcalis, ácidos ou amônia, resultando em carboidratos simples que fermentam para produzir etanol (Rahnama *et al.* 2013; Priya *et al.*, 2016). As CCA também são amplamente estudadas como adsorventes no tratamento de efluentes contaminados com corantes, compostos orgânicos, pesticidas, ânions orgânicos e metais pesados (Ahmaruzzaman; Gupta, 2011; Syuhadah *et al.*, 2012; Shamsollahi; Partovinia, 2019).

O alto teor de sílica presente na CCA, direciona vários estudos para produção de catalisadores, tornando-o um objeto de estudo muito vasto (Goodman, 2020). O uso da cinza da casca do arroz (CCA) como suporte para a produção de catalisadores tem sido estudado desde a década de 1990. A maioria desses estudos foca na aplicação da CCA como suporte para catalisadores à base de níquel. Este material é valorizado por suas propriedades únicas, como alta área superficial e porosidade, que são ideais para a dispersão e estabilidade de partículas catalíticas de níquel, melhorando a eficiência em várias reações químicas. Foi também investigado o efeito da adição de Rutênio a um catalisador de níquel suportado em sílica derivada

da CCA para a metanação de CO₂. Os resultados mostraram que um catalisador com 5% de Ni e 0,8% de Ru apresentou uma boa conversão de CO₂ e alta seletividade, destacando-se como um catalisador promissor e alvo para pesquisas futuras (Paviotti *et al.*, 2021).

3 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. De modo geral, a preparação de um catalisador suportado envolve as seguintes etapas: preparação do suporte, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação (dependendo do sal precursor) e ativação.

3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

3.1.1 Preparação do suporte catalítico

Os catalisadores foram preparados usando o carvão ativado (CARBOMAFRA S/A C118), e a Alumina γ -Al₂O₃ (CATALOX SBa, Sasol) e Cinza da casca de arroz foram previamente peneiradas em um conjunto de peneiras Taylor de mesh 80 – 100, obtendo uma granulometria de 75 μ m.

3.1.2 Impregnação por metodologia incipiente

Calculou o volume necessário da solução do sal que será impregnado no suporte usando a Equação 1:

$$V_S = (V_P \times V_{H_2O}) \times 0,9 \quad (1)$$

Em que:

V_S – Volume da solução;

V_P – Volume de Poro (exclusivo de cada suporte);

V_{H_2O} – Volume de água contido na massa equivalente do sal que será pesado.

Utilizou-se os precursores de sais metálicos, Ni(NO₃)₂.6H₂O (Nitrato de níquel hexa hidratado - Vetec, 97% de pureza) e RuCl₃.H₂O (Cloreto de rutênio hidratado - ClorMerck, 99% de pureza). Para cada preparação de catalisador, a quantidade necessária de precursores de sais metálicos foi dissolvida em um volume de água igual ao do volume de poros do suporte. Com o auxílio de uma bureta a solução foi então adicionada lentamente (de gota em gota) ao

suporte, e mexendo com uma espátula para garantir que toda solução do metal precursor se espalhe por toda superfície do suporte. Em seguida, os catalisadores foram secos a 120°C por 48 horas.

3.1.3 Calcinação do sal de Níquel

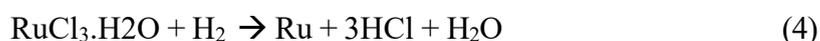
Com o material sólido seco, foi realizada a calcinação do sal impregnado com níquel metálico na superfície da CCA. Esta etapa foi realizada com o auxílio de um reator tubular de quartzo com forno acoplado (LINDBERG/BLUE Modelo TF55030C) utilizando gás nitrogênio em uma vazão de cerca de 50 mL.min⁻¹ a 500°C por 4 horas.



Por meio deste processo, ocorrem as reações descritas na Equação 2. Como se trata de um catalisador bimetálico, o catalisador preparado segue para uma nova impregnação.

3.1.4 Redução do Rutênio

Com o material sólido seco, foi realizada a redução do sal em rutênio metálico. Esta etapa foi realizada com o auxílio de um reator tubular de quartzo com forno acoplado (LINDBERG/BLUE Modelo TF55030C) utilizando gás hidrogênio em uma vazão em cerca de 50 mLmin⁻¹ a 500°C por 4 horas. Por meio deste processo, ocorre a reação descrita na Equação 4.

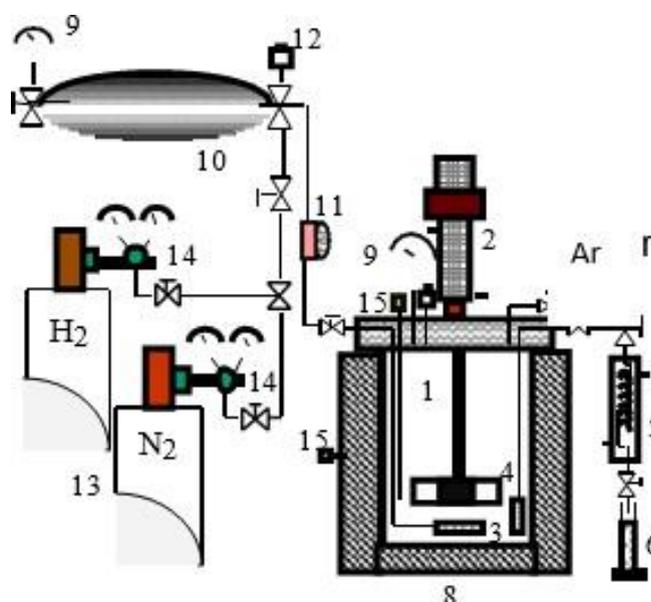


3.2 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA LACTOSE

Na etapa final, os catalisadores foram avaliados através de uma reação de hidrogenação que usou a lactose (VETEC – Monohidratada P.A.) para produzir lactitol. Utilizou-se um reator trifásico PARR modelo 3543 de aço inoxidável 316, com capacidade total de 1 litro, operando

em modo semi-batelada. Preparou soluções de lactose em água destilada, usando 50 g de lactose em 700 ml de água. As reações ocorreram a uma pressão entre 650 psi, agitação em 500 rpm, e temperatura de 120°C por 2 horas. Ao analisar a efetividade de cada um dos catalisadores, foram repetidas as reações com o catalisador de melhor conversão e seletividade, onde manteve suas condições de reações alterando apenas as temperaturas, que foram de 80 e 100°C, com amostras coletadas a cada 30 minutos. A Figura 4 ilustra o esquema de reação no reator parr.

Figura 4 - Dispositivo Experimental do reator PARR



Fonte: Silva, (2019).

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

A Figura 5 mostra o equipamento utilizado na análise cromatográfica foi realizada por meio de detecção de índice de refração (IR), com uma vazão de escoamento de 0,8 mL.min⁻¹, a uma temperatura de 80°C ± 1°C. Utilizou-se água MILLI-Q como fase móvel. O equipamento é composto por uma bomba VARIAN ProStar e uma coluna do tipo AMINEX HPX 87P. Esse método permitiu a análise da decomposição do reagente e a formação dos produtos ao longo da reação.

Figura 5 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).



Fonte: Eduardo, 2024.

A fim de evitar erros devido a variações na sensibilidade de detecção do aparelho, foi utilizado um padrão interno em todas as injeções das amostras. O padrão interno foi um composto que não reage com as substâncias das amostras e que pode ser claramente observado no cromatograma emitido. Utilizou-se uma solução de Manitol em concentração conhecida, para a qual foi realizada uma curva de calibração. Injetou-se 1 mL da solução preparada em cada diluição realizada para a análise das amostras.

Na quantificação analítica das amostras foram realizadas curvas de calibração por meio de padrões de concentrações conhecidas de lactose e do lactitol, e para cada ensaio foi realizado o cálculo de conversão, seletividade e rendimento denotados nas Equações 5, 6 e 7 respectivamente

$$C = \frac{C_t}{C_0} \cdot 100(\%) \quad (5)$$

Em que:

C – Conversão percentual da Lactose;

C_t – Concentração do reagente no meio(mol/L);

C₀ – Concentração inicial do reagente (mol/L).

Para cálculo da seletividade:

$$S(\%) = \frac{C_{\text{produto},i}}{C_{0,\text{Reagente}} - C_{\text{Reagente},i}} \times 100 \quad (6)$$

Em que:

$C_{\text{Produto},i}$ = Concentração do produto desejado em um determinado ponto 'i' (mol/L);

$C_{0,\text{Reagente}}$ = Concentração inicial do reagente (mol/L);

$C_{\text{Reagente},i}$ = Concentração do reagente num determinado ponto 'i' (mol/L).

E para o rendimento foi usada a seguinte equação:

$$R = \frac{C \cdot S}{100} \quad (7)$$

Em que:

R(%) – Rendimento da produção de Lactitol;

C – Conversão percentual da Lactose;

S – Seletividade da reação para o Lactitol.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.3.1 Ensaio superficial de área (BET)

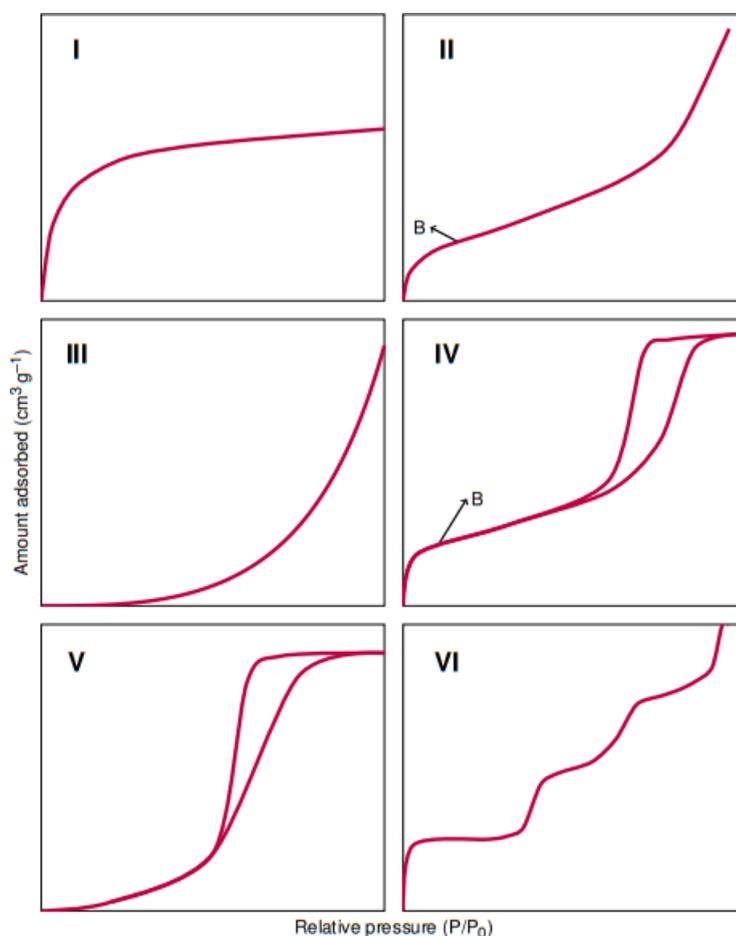
A caracterização da área superficial específica e da porosidade do catalisador foi realizada por meio do método de fisissorção de nitrogênio a 77 K em um analisador da marca QUANTACHROME, modelo NOVA E1000.

A análise envolveu a utilização de um equipamento capaz de medir a quantidade de nitrogênio adsorvida e desadsorvida pelo material em diferentes pressões relativas, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura porosa do catalisador. A determinação dos parâmetros de área superficial, volume e diâmetro dos poros foi feita utilizando o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), um método amplamente reconhecido e validado para estudos de adsorção em materiais porosos. Segundo Rouqueirol *et al.* (2014) o modo de BET é baseada na teoria de Langmuir de adsorção onde parte dos pressupostos que: há o comportamento ideal dos gases;

somente há formação de uma monocamada; todos os sítios de uma superfície são iguais; o adsorvato e adsorvente não interagem; a molécula do adsorvato é imóvel.

As isotermas de adsorção do gás nitrogênio pode ser classificadas em seis tipos: Tipo I ou isoterma de Langmuir onde os poros são preenchidos a uma baixa pressão relativa, ocorrendo um ganho de ângulo alto devido as interações adsorvente-adsorvato, como mostra a Figura 6 (Rouqueirol *et al.*, 2014, p.13).

Figura 6 - Isotermas de adsorção de N₂ pelo método BET.



Fonte: Bardestani; Patience; Kaliaguine (2019).

As isotermas de adsorção variam conforme o tipo de material e suas características. As isotermas do Tipo I ocorrem em zeólitas e carvões ativados com microporos estreitos. Já o Tipo II ocorre em materiais não porosos e com macro-poros, apresentando adsorção em mono e multicamadas, como visto na Figura 6. As isotermas dos Tipos III e V indicam interações fracas entre adsorvato e adsorvente a baixas pressões, não permitindo a estimativa da capacidade de monocamada. O Tipo IV envolve condensação capilar em sólidos com micro e meso-poros. Por fim, o Tipo VI refere-se à adsorção em multicamadas em superfícies não porosas, como grafite, em temperaturas criogênicas (Rouqueirol *et al.*, 2014).

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

O método utilizado foi fundamental para analisar os planos cristalográficos dos metais presentes nas amostras e avaliar, de forma abrangente, a cristalinidade dos materiais. A técnica escolhida foi a difração de raios X (DRX), utilizando o equipamento Rigaku SmartLabSE, que opera com uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA, garantindo uma excitação eficiente dos átomos e proporcionando dados de alta resolução.

A análise foi realizada em uma ampla faixa de ângulos 2θ , de 5° a 80° , permitindo a identificação detalhada das fases cristalinas presentes. Utilizou-se um passo de 0,01 e um tempo de aquisição de 2 segundos por ponto, o que assegurou precisão e confiabilidade nos resultados obtidos. Essa caracterização foi realizada no Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM), integrante do LITPEG-UFPE, que possui infraestrutura avançada para estudos em materiais e catalisadores, contribuindo significativamente para a compreensão das propriedades estruturais dos compostos analisados.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

As amostras foram submetidas a ensaios termogravimétricos para obtenção dos intervalos e percentuais de perdas de massa com o aumento da temperatura, sugerindo a presença de grupos funcionais nos materiais.

A análise termogravimétrica foi realizada no LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer (modelo STA 6000) com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa de material utilizado nos cadinhos de platina para análise foi fixada em 10 mg e elas foram aquecidas de 20°C a 900°C . Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do *software* Pyris Data Analysis, versão 11.

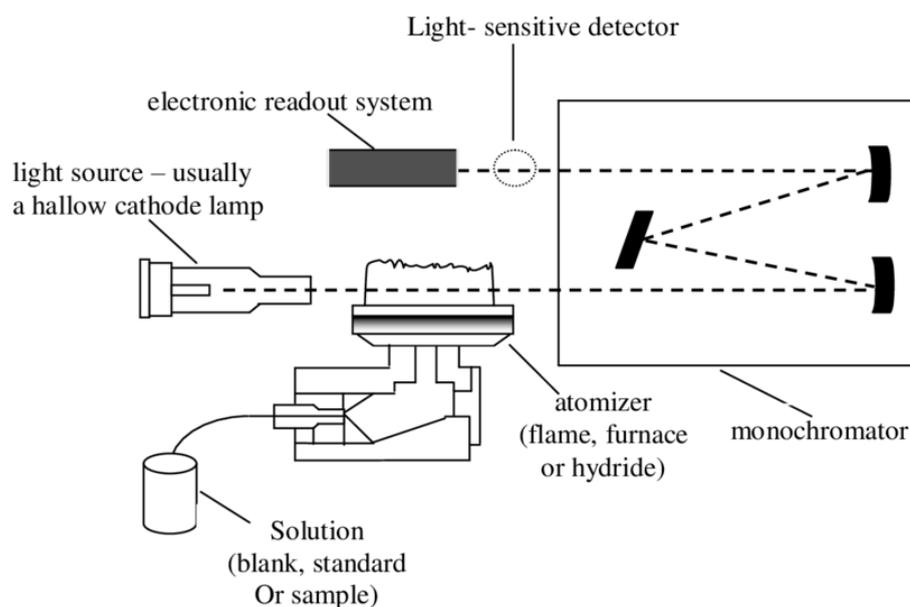
3.3.4 Análise por absorção atômica

Devido à metodologia experimental de impregnação dos metais nos suportes (Impregnação úmida incipiente), fez necessário uma análise de absorção atômica, com finalidade de quantificar possível lixiviações dos metais ao fim das reações.

Em Ferreira *et al.* (2018), a espectrometria por absorção atômica (AAS) é uma técnica analítica muito utilizada para determinar a presença e concentração de metais, semimetais e alguns elementos não metálicos. Dentre as técnicas de atomização para absorção, a AAS é a

mais utilizada por ser relativamente simples e proporcionar leituras de amostras líquidas, mesmo apresentando a menor sensibilidade dentre as técnicas existentes (Ferreira *et al.*, 2018). A obtenção do espectro de absorção atômica é promovida por meio da excitação forçada da amostra a ser analisada por meio de radiação. Assim, o aparelho mede a radiação absorvida pelo elemento químico que está sendo estudado. Ao absorverem energia os átomos da amostra passam para níveis mais altos de energia, havendo absorção de energia por fótons pela amostra (García; Baéz, 2012). Para entender a técnica de AAS, a Figura 7 ilustra o esquema de metodologia para realizar a análise.

Figura 7 - Esquema de um aparelho de AAS.



Fonte: Faanu; Ephraim; Darko, (2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão mostradas as caracterizações dos catalisadores e todo desempenho cinético da reação de hidrogenação da lactose.

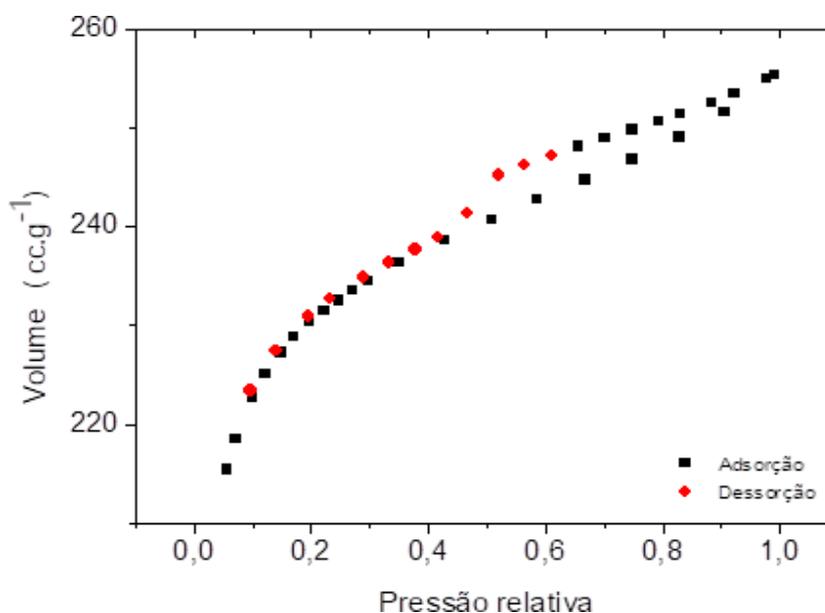
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de TGA, BET e DRX, onde serão mostrados nos tópicos seguintes.

4.1.1 Fisissorção do Nitrogênio (BET)

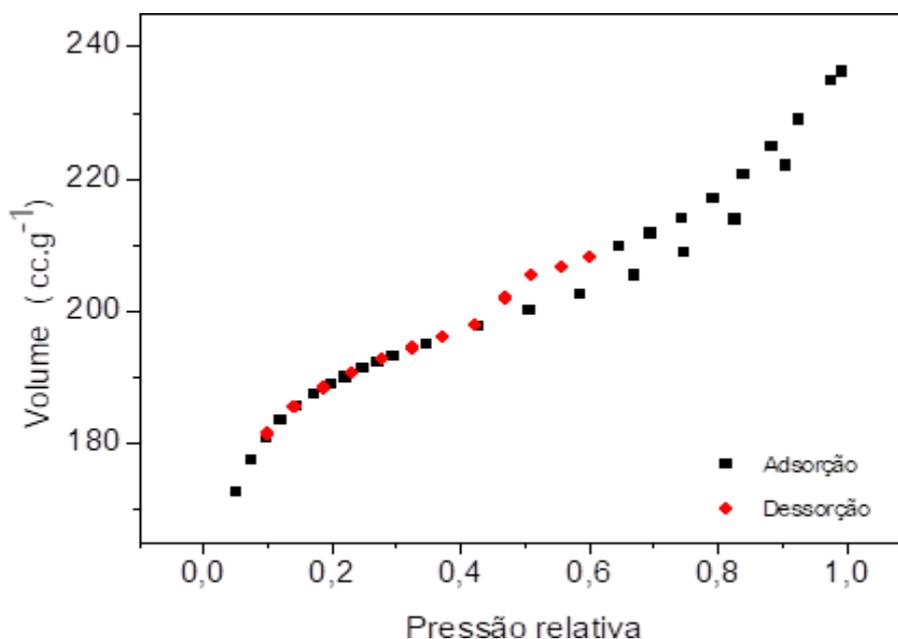
As Figuras 8 e 9 mostram a análise do catalisador suportado em carvão, é possível observar uma característica de isoterma do tipo IV. Outro ponto importante é o aumento gradual da pressão relativa, caracterizando-se pela transição de um estado de microporosidade para mesoporosidade. Para Meng (2022), isso pode ser explicado pelo fenômeno de histerese, quando as curvas de adsorção e dessorção não se sobrepõem, onde o fenômeno de evaporação percorre um caminho diferente do fenômeno de condensação.

Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção para o suporte CA.



Fonte: O autor (2024).

Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção para o catalisador CA/Ni-Ru.



Fonte: O autor (2024)

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 3, que mostram os valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros do catalisador e do suporte, é possível notar uma redução na área superficial dos poros do carvão ativado após a preparação do catalisador.

Essa redução indica a adsorção dos metais nos poros do suporte durante o processo de impregnação. Além disso, o diâmetro médio dos poros, inferior a 20 Å, confirma uma estrutura microporosa.

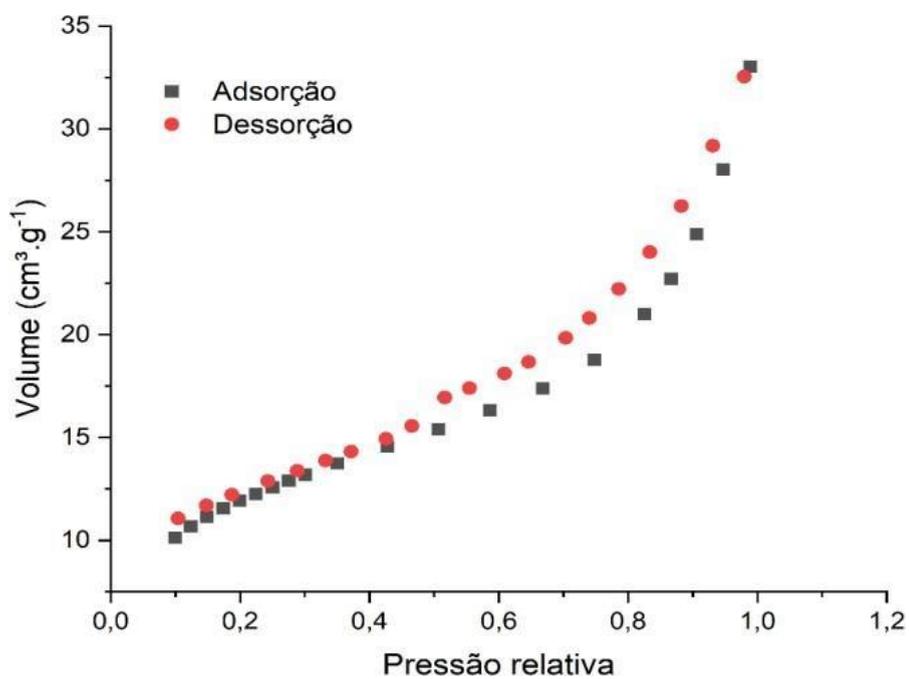
Tabela 3 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros (CA).

Materiais	$S_{BET}(m^2.g^{-1})$	$V_P(cm^3.g^{-1})$	$D_p(Å)$
Suporte	710	0,39	19,9
Ni-Ru/CA	544	0,32	19,9

Fonte: O autor (2024)

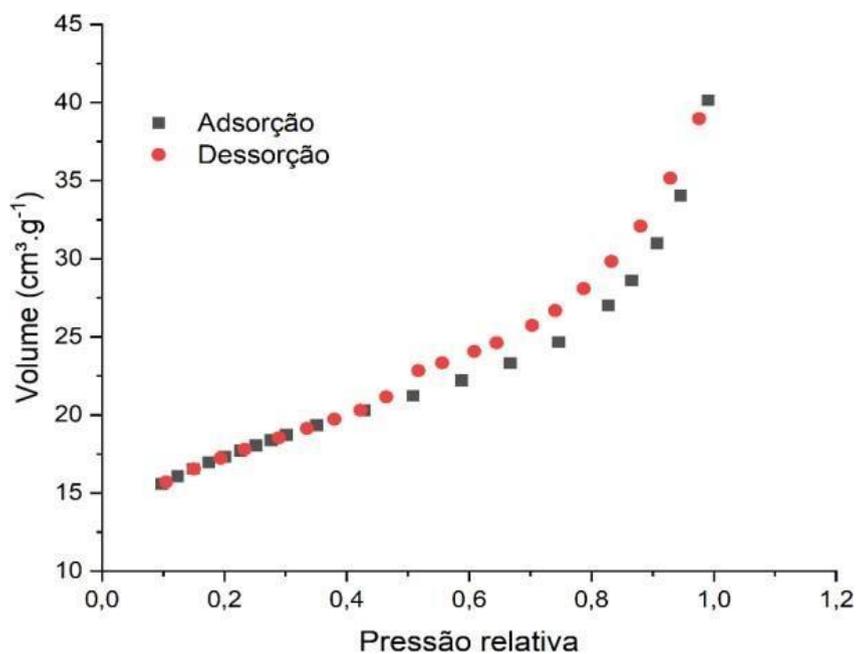
Ainda nos resultados da técnica de BET, foi realizado o mesmo procedimento para o catalisador suportado em CCA. Dessa forma seguem abaixo os resultados das isotermas denotados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção do suporte CCA.



Fonte: O autor (2024).

Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador CCA/Ni-Ru.



Fonte: O autor (2024).

De modo análogo ao resultado das isotermas no catalisador suportado em carvão ativado, é notório o mesmo comportamento de isoterma tipo IV para o catalisador suportado em cinza da casca de arroz.

Observando a Tabela 4, pode-se dizer que houve um aumento da área superficial do sólido após a realização da impregnação dos metais, em contra partida houve uma diminuição no diâmetro médio dos poros.

Tabela 4 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros (CCA).

Materiais	$SBET(m^2.g^{-1})$	$VP(cm^3.g^{-1})$	$DP(\text{Å})$
Suporte	41	0,043	42,7
Ni-Ru/CCA	56	0,053	37,6

Fonte: O autor (2024)

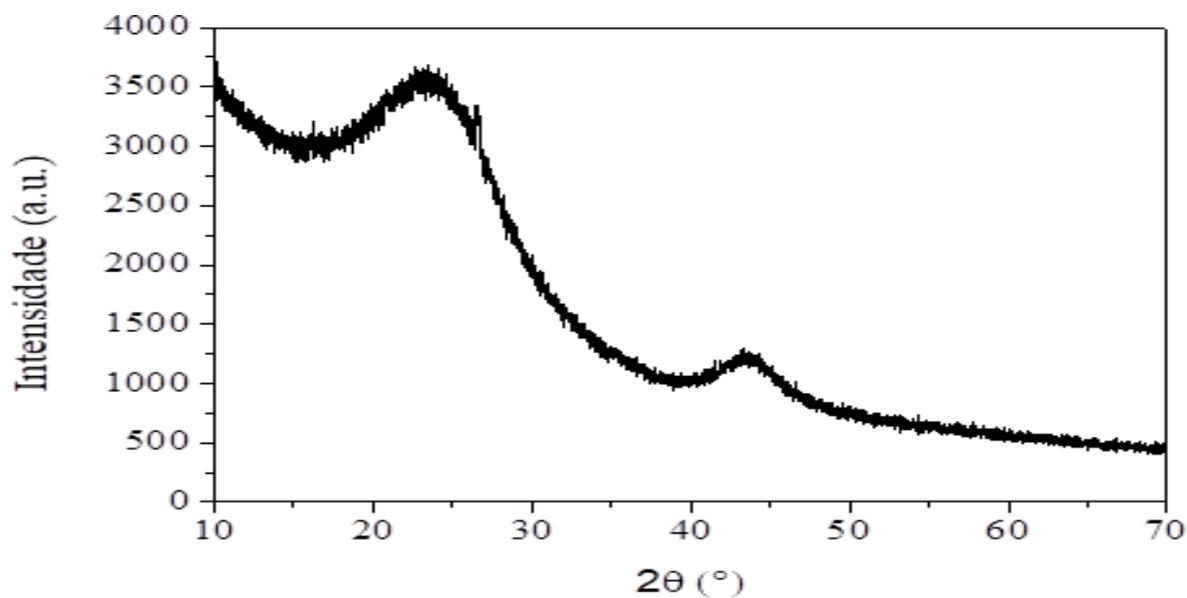
Em Aramouni *et al.*(2021) obtiveram resultados semelhantes onde após a impregnação de catalisadores contendo Níquel, Cobalto e Rutênio teve aumento de sua área superficial em comparação ao suporte. O ocorrido é explicado de forma que as fases de metais ativos não preencheram os poros internos do suporte utilizado, mas concentraram-se na superfície, onde formaram estruturas de altas áreas superficiais. Como os diâmetros ficaram em torno de 20 a 500 Å, pode-se concluir por meio do modelo Dollimore-Heal que o sólido contém mesoporos.

Em modo geral os resultados mostraram que o carvão ativado possui uma área superficial muito maior que a cinza da casca de arroz, podendo ser explicado nos resultados posteriores sobre a hidrogenação da lactose, quando se compara conversão, seletividade e rendimento de cada tipo de catalisador.

4.1.2 Difração de raios-X

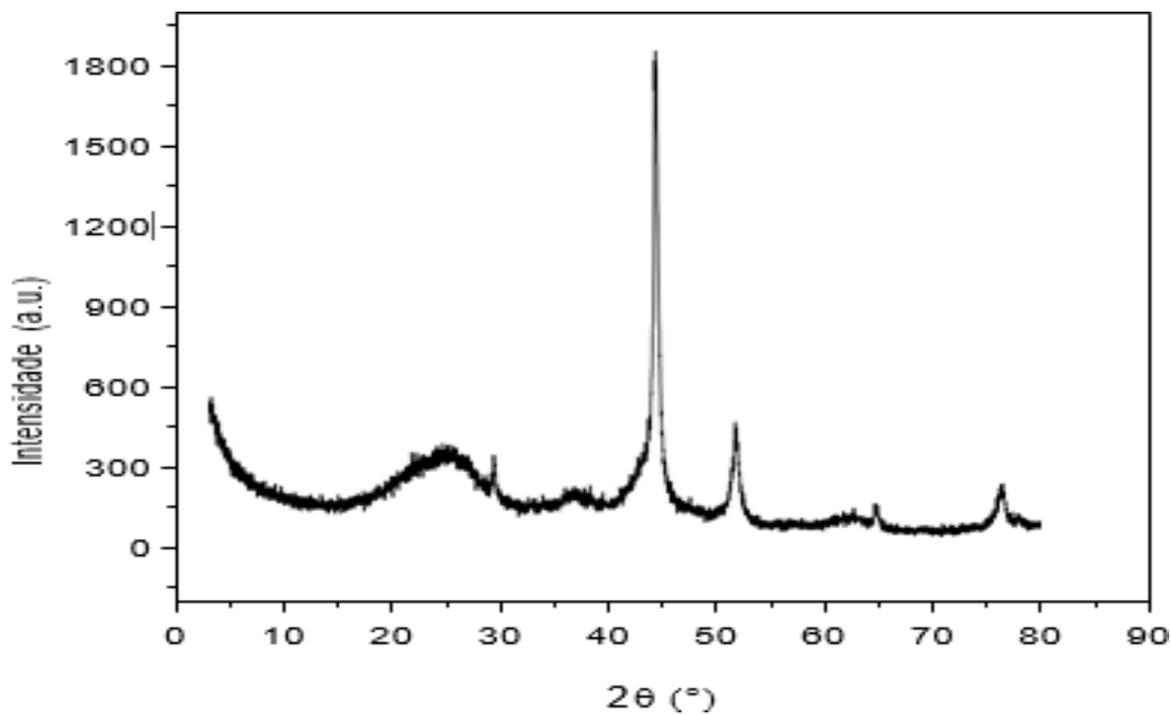
Os difratogramas de raio-X para o suporte e para o catalisador utilizado estão ilustrado nas Figuras 12 e 13. De acordo com a Figura 12, é possível observar picos largos no plano cristalográfico de $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 43^\circ$. Esses picos são caracterizados por uma estrutura amorfa presente no suporte (Meng, 2022).

Figura 12 - Difratoograma de Raio-X para o suporte CA.



Fonte: O autor (2024).

Figura 13 - Difratoograma de Raio-X para o catalisador Ni-Ru/CA.

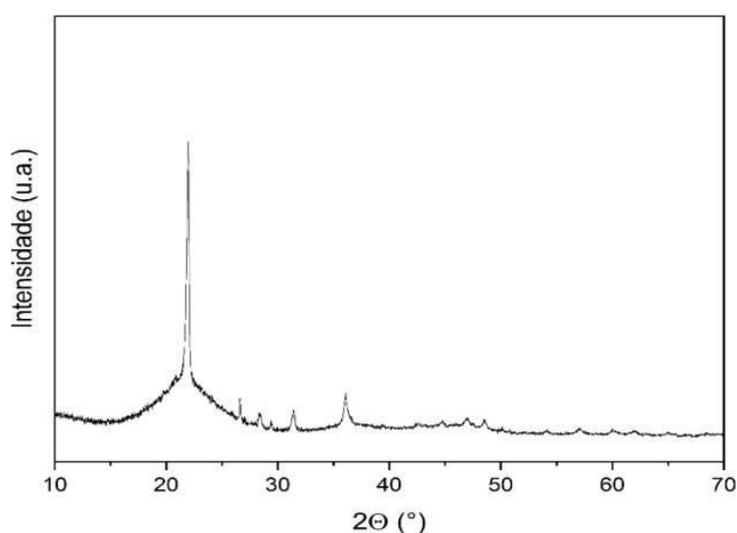


Fonte: O autor (2024)

Foram identificados picos de difração a $2\theta = 44,5^\circ$ (111) e $2\theta = 51,7^\circ$ (200), como mostra

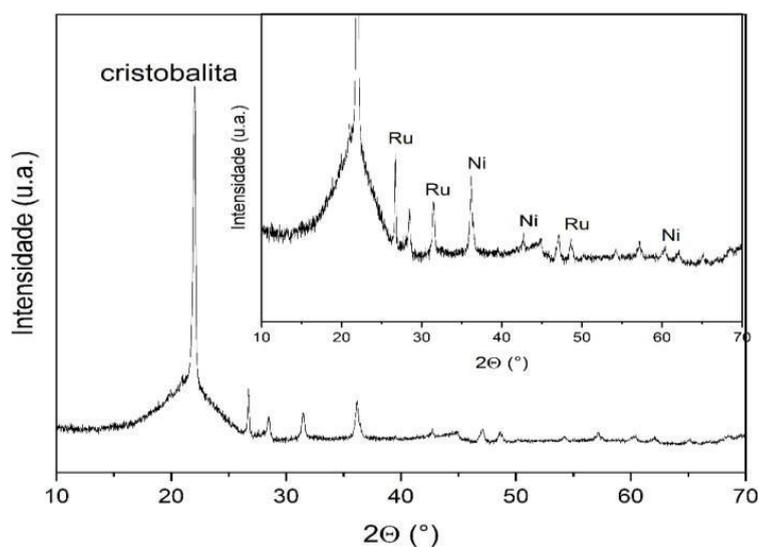
na Figura 13, são correspondentes aos planos cristalográficos do níquel, além de um pico em torno de $2\theta = 43,4^\circ$, característico do óxido de níquel. Também foi observada a presença de picos referentes ao rutênio metálico, evidenciada por uma leve curvatura côncava entre $2\theta = 42,2^\circ$ e $2\theta = 43,8^\circ$, indicando as nanopartículas de Rutênio. Dessa forma, os picos mais intensos do rutênio ($2\theta = 43,8^\circ$) e do níquel ($2\theta = 44,5^\circ$) ficaram quase sobrepostos, do mesmo modo que os resultados reportados na literatura (Zhang *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2014; Romero *et al.*, 2017).

Figura 14 - Difratoograma para o suporte CCA.



Fonte: O autor (2024).

Figura 15 - Difratoograma para o catalisador Ni -Ru/CCA.

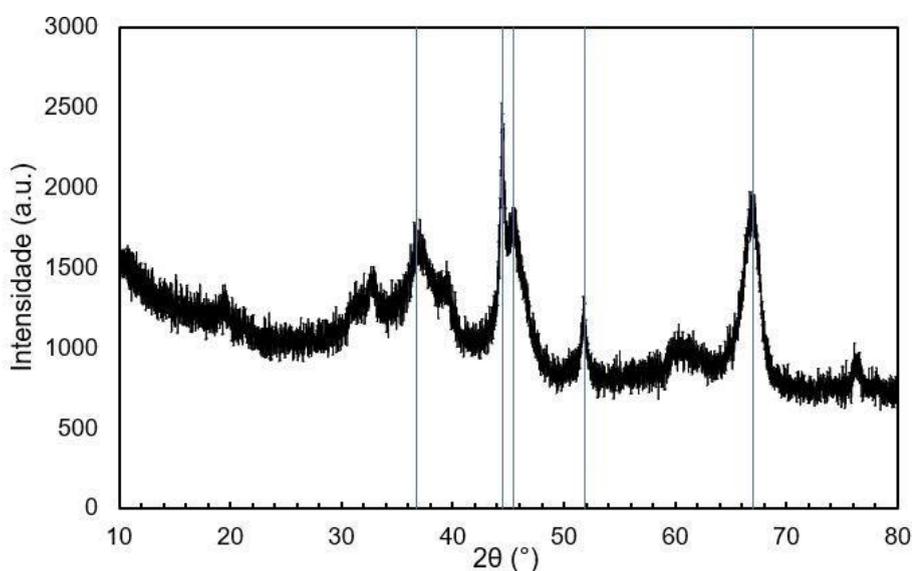


Fonte: O autor (2024).

Analisando o gráfico da Figura 14, pode-se identificar a presença de sílica em sua forma cristalina, evidenciada por um pico significativo no ângulo $2\theta = 21,8^\circ$. Esse pico corresponde à cristobalita, um polimorfo de SiO_2 que inclui outras formas como quartzo, beta-quartzo, tridimita, coesita e stishovita (Michalski *et al.*, 2003). Estudos anteriores encontraram resultados semelhantes, indicando a presença de cristobalita em análises de caracterização de CCA similares (Nascimento *et al.*, 2015, p. 638). Os demais picos observados correspondem aos óxidos listados na Tabela 1.

Na Figura 15, referente à análise do catalisador, o mesmo pico intenso em 2θ de $21,8^\circ$ é observado, confirmando novamente a presença de cristobalita. As principais diferenças encontradas são os picos nos ângulos de $2\theta = 36,2^\circ$, $43,3^\circ$ e $62,9^\circ$, associados ao níquel, e os picos nos ângulos de 28° , $32,1^\circ$ e 45° , atribuídos à presença do rutênio (Paviotti *et al.*, 2021). Por fim, foi também realizada a caracterização do catalisador suportado em alumina.

Figura 16 - Difratoograma para o catalisador Ni -Ru/ Al_2O_3 .

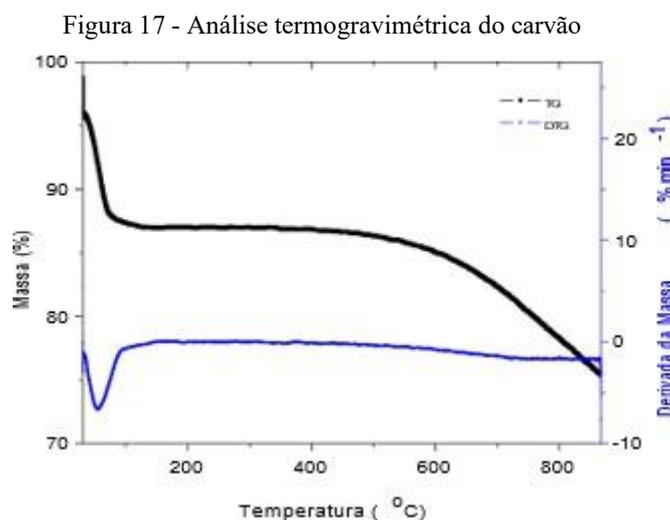


Fonte: O autor (2024)

De acordo com a Figura 16, é possível observar um pico de difração em $2\theta = 45^\circ$ e $2\theta = 51,7^\circ$ correspondentes ao plano cristalográfico do níquel (111) e (200), respectivamente, e um pico em torno de $2\theta = 38^\circ$ e $2\theta = 68^\circ$, relativo ao óxido de níquel. Pode-se, ainda, observar a presença de picos correspondentes ao rutênio metálico, observado entre $2\theta = 44^\circ$ e $2\theta = 45,3^\circ$ indicando o empacotamento hexagonal de nanopartículas de rutênio.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

Os resultados da análise termogravimétrica são apresentados na Figura 17.



Fonte: O autor (2024).

Observe-se duas etapas separadas de perda de massa. A primeira ocorre até aproximadamente 120°C, um comportamento já documentado na literatura devido à eliminação de umidade e/ou água presente no material. A segunda perda significativa ocorre após atingir 600°C, indicativo da colocação do material. Devido à natureza carbonosa do suporte, há melhorias adicionais nessa fase. Notavelmente, mesmo a 800°C, não ocorre uma volatilização completa do material.

Os mesmos indicam que o material suporta temperatura de calcinação e redução de 500°C sem sofrer perda significativa.

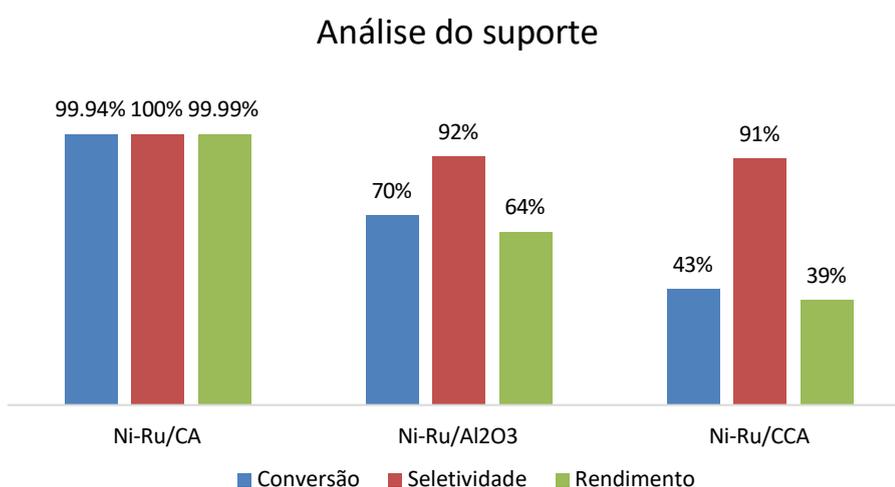
4.2 HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE

O desempenho do catalisador preparado e as condições físico-químicas do meio para a reação de hidrogenação catalítica foram avaliados utilizando cromatografia para análise. As concentrações dos compostos presentes na mistura reacional foram monitoradas, permitindo o cálculo das conversões, seletividades e rendimentos das reações.

4.2.1 Efeito do suporte na hidrogenação

Com a finalidade de observar o comportamento da reação em relação ao suporte foram realizadas três reações de hidrogenação da lactose com concentração inicial de 50 g em 700 ml (71,4 g/L). As condições de reação foram de 5 g de catalisador, temperatura 120°C, pressão 650 psi e tempo de 2 horas, com cada tipo de catalisador: Ni-Ru/Al₂O₃; Ni-Ru/CA; Ni-Ru/CCA. A Figura 18 mostra os resultados de cada processo de hidrogenação para cada suporte.

Figura 18 - Resultados com relação aos suportes. Condições de reação: 120°C; 500 rpm; 5 g de catalisador, 71,4 g/L de lactose; tempo 2 hrs.



Fonte: O autor (2024).

Os resultados de comparação dos suportes são de fáceis entendimentos, pois o catalisador com maiores parâmetros de análises foi o suportado em carvão ativado (Ni-Ru/CA). Isso pode ser explicado pela maior área de superfície mostrada nos resultados de caracterizações anteriormente.

4.2.2 Modelagem cinética para o mecanismo de reação

Foi realizado a modelagem para um modelo heterogêneo para a reação química. Nesse modelo, efeitos de transferência de massa, como a adsorção na superfície, que são levado em consideração para a equação da taxa de reação. A taxa de reação global para a formação de lactitol é dada pela Equação 8:

$$r = k_r \cdot \theta_L \cdot \theta_{H_2} \quad (8)$$

Em que:

r - taxa de reação (mol/L·s);

k_r - constante de velocidade de reação (mol/(L·s));

θ_L - fração de cobertura da lactose na superfície;

θ_{H_2} - fração de cobertura do hidrogênio na superfície.

Dessa forma obtém-se a equação 9 de forma simplificada e detalha com todas constantes de adsorção.

$$r = \frac{k_r \cdot K_L \cdot K_{H_2} \cdot C_L \cdot C_{H_2}}{(1 + K_L \cdot C_L + K_{La} \cdot C_{La} + K_{H_2} \cdot C_{H_2})^2} \quad (9)$$

Onde:

K_L - constante de adsorção da lactose (L/mol);

K_{H_2} - constante de adsorção do hidrogênio (L/mol);

K_{La} - constante de adsorção do lactitol (L/mol);

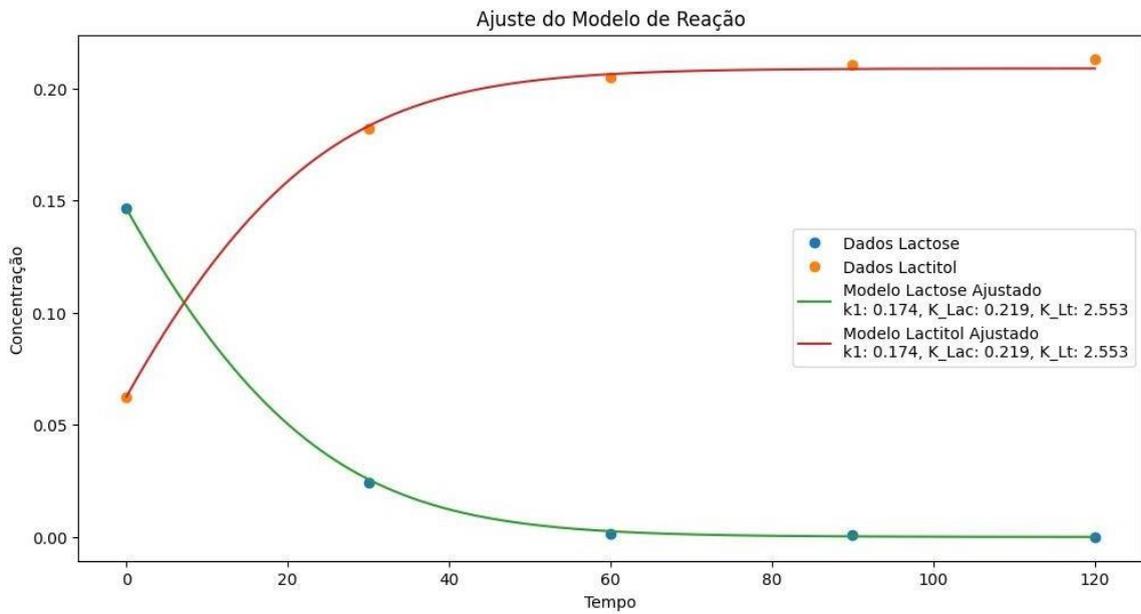
C_L - concentração de lactose (mol/L);

C_{H_2} - concentração de hidrogênio (mol/L);

C_{La} - concentração de lactitol (mol/L).

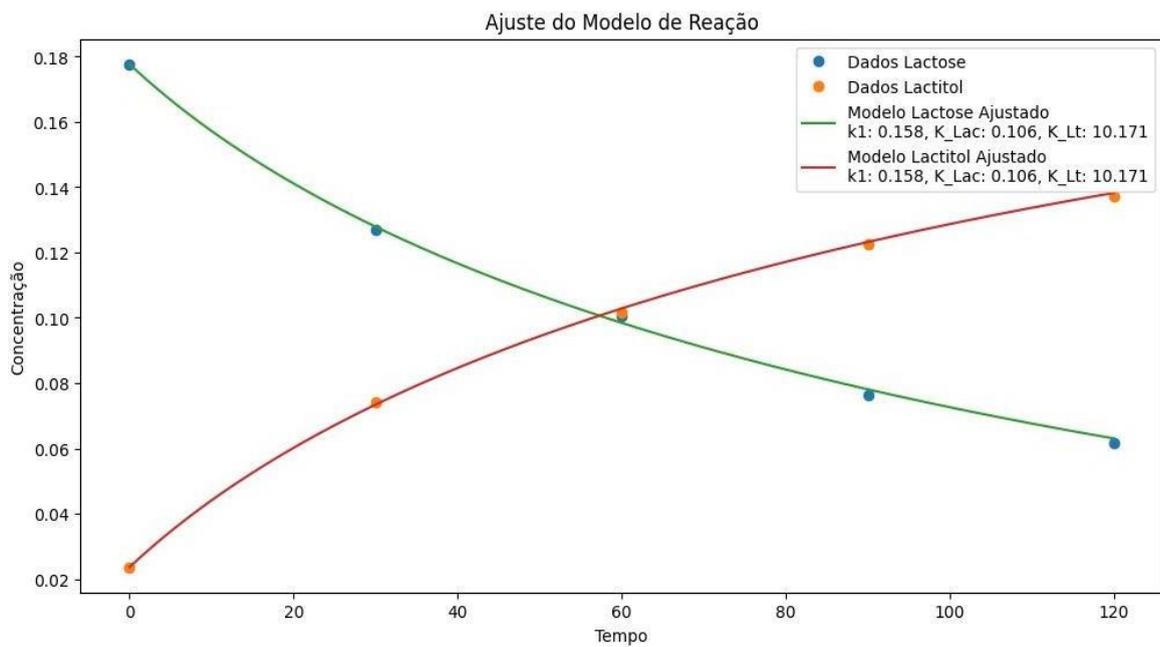
Utilizou-se o Google Colab para resolver o sistema de equações diferenciais empregando a rotina "odeint", que implementa o método de Runge-Kutta. Através da aplicação do método dos mínimos quadrados, os parâmetros do modelo foram ajustados de forma a minimizar a soma dos quadrados dos resíduos entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo. Após a modelagem e a obtenção dos dados experimentais, foi possível determinar as constantes cinéticas envolvidas e calcular a energia de ativação do processo. As Figuras 20, 21 e 22 mostram a modelagem realizada para as diferentes temperaturas estudadas. É possível notar o bom ajuste que o modelo propôs para a modelagem.

Figura 19 - Modelo heterogêneo para a reação a 120°C.



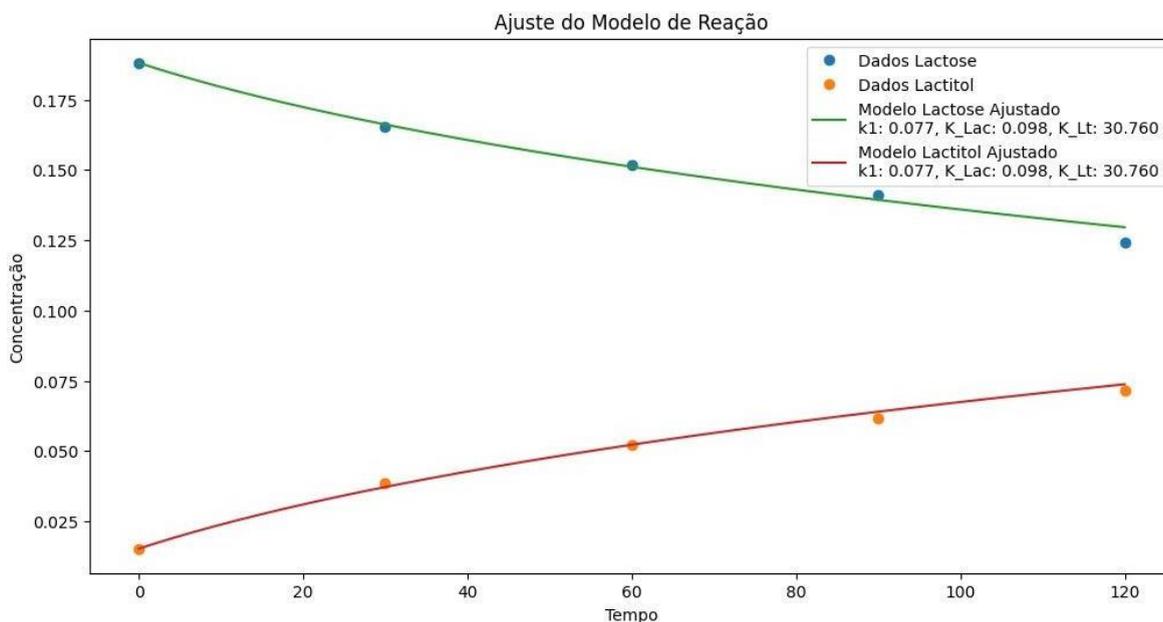
Fonte: O autor (2024).

Figura 20 - Modelo heterogêneo para a reação a 100°C.



Fonte: O autor (2024).

Figura 21- Modelo heterogêneo para a reação a 80°C.

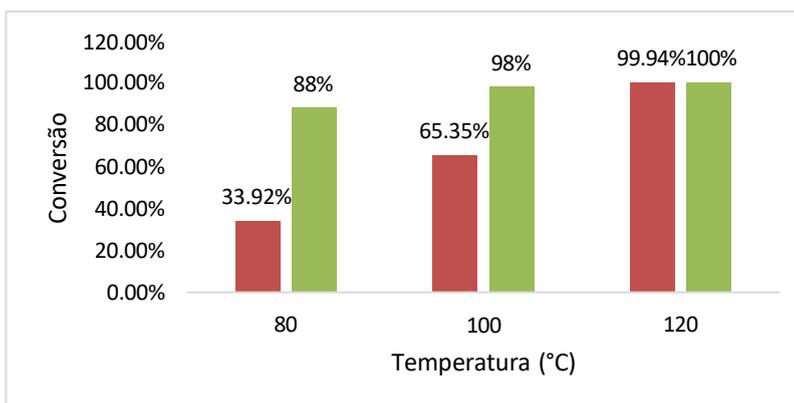


Fonte: O autor (2024).

4.2.3 Efeito da temperatura na reação com catalisador de Ni-Ru/CA

A Figura 22 ilustra o comportamento ao aumentar a temperatura na reação de hidrogenação da lactose usando o catalisador de níquel e rutênio, suportado em carvão ativado. Conclui-se que a conversão e seletividade aumento diretamente proporcional com a temperatura.

Figura 22 - Conversão e seletividade com o aumento da temperatura / Ni-Ru/CA. Condições de reação: 5 g de catalisador; 500 rpm; 71,4 g/l de lactose, 650 psi.

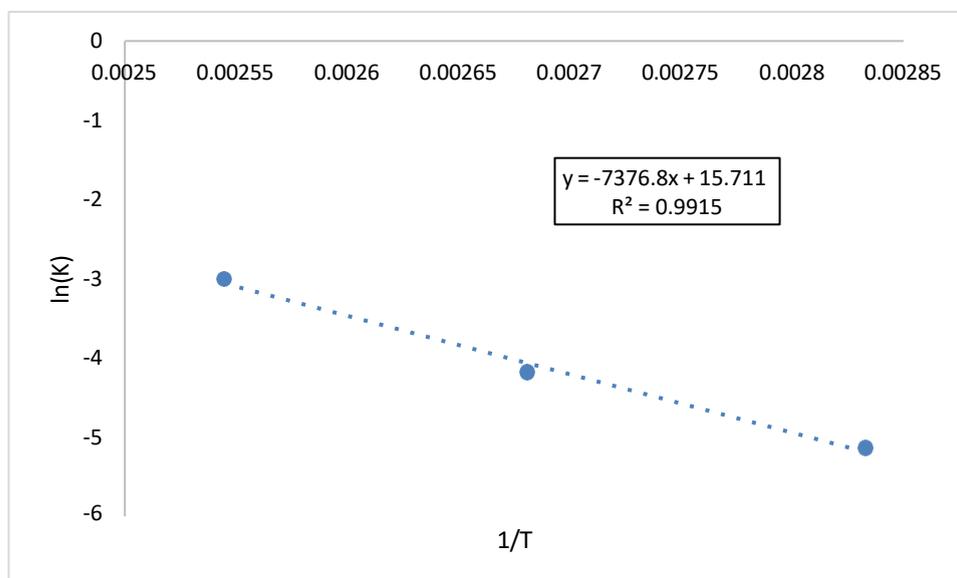


Fonte: O autor, (2024).

4.2.4 Cálculo da Energia de Ativação com o efeito da temperatura

Para esse resultado foi utilizado como referência a melhor análise que foi o do suporte de CA, onde a Figura 23 mostra o comportamento das constantes cinéticas em relação a temperatura. Dessa forma, foram repetidas as reações com o catalisador suportado em carvão ativado mantendo as condições de massa de catalisador, pressão e tempo de reação, conseqüentemente variando a temperatura com uma reação à 100°C e outra 80°C. A Tabela 5 expressa os resultados.

Figura 23 - Relação da constante cinética com a temperatura.



Fonte: O autor (2024).

Com a obtenção da constante cinética, foi possível calcular a energia de ativação de cada etapacínética por meio da equação linearizada de Arrhenius, como descrito pela Equação 10:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

Sendo:

k – Constante cinética para a temperatura T;

A – Fator de frequência;

E_a – Energia de Ativação;

R – Constante real dos gases;

T – Temperatura da reação (K).

Tabela 5 - Valor da energia de ativação para etapa reacional.

k	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T	ln(k)	Equação	Ea (KJ/mol)
0,174	120	393	0,002545	-1,7487	$y = -7376,8x + 15,711$	61,33
0,158	100	373	0,002681	-1,84516		
0,077	80	353	0,002833	-2,56395		

Fonte: O autor (2024)

Como pode ser observado na tabela a energia de ativação está de acordo como o estudo de Martinez *et al* (2017), que relatou que pode variar dependendo das condições experimentais e dos catalisadores utilizados. Em um estudo, a energia de ativação para a formação de lactitol foi de aproximadamente 73,54 kJ/mol, utilizando um catalisador de 5% Ru/C. Esse valor foi determinado sob condições de reação que variavam entre 90 e 150°C e pressão de 40 a 150 bar, e foi modelado utilizando a cinética de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson, considerando a reação de superfície como o passo limitante da taxa.

4.2.5 Absorção atômica para determinação da concentração de metal na reação

A fim de analisar a lixiviação do metal do catalisador na solução da solução foi realizada a absorção atômica na amostra filtrada da reação com Ni-Ru/CA, e quantificou-se uma concentração de 3 ppm (0,0003%) de níquel. Sendo assim é uma concentração relativamente baixa e não compromete a atividade do catalisador após ter realizado sucessivas reações de sucessivas reações. De forma geral, os dados para análises quantitativas encontram-se no apêndice A e no apêndice B.

5 CONCLUSÕES

A pesquisa proporcionou uma análise abrangente sobre a síntese e a eficácia de catalisadores de níquel e rutênio suportados em alumina, cinza da casca de arroz e carvão ativado, visando a hidrogenação da lactose para a produção de lactitol. Os resultados obtidos foram significativos e revelaram importantes insights sobre a eficiência dos diferentes suportes utilizados.

Os experimentos de hidrogenação mostraram que o catalisador suportado em carvão ativado (Ni-Ru/CA) apresentou o melhor desempenho em termos de conversão, seletividade e rendimento. Com uma conversão de 100% e uma seletividade de 100%, este suporte demonstrou ser o mais eficaz, superando os catalisadores suportados em alumina (Ni-Ru/Al₂O₃) e cinza da casca de arroz (Ni-Ru/CCA), que apresentaram conversões de 70% e 43%, e seletividades de 92% e 91%, respectivamente. Esses resultados indicam que, embora todos os suportes permitam a conversão lactose, a capacidade de direcionar a reação para a formação de lactitol foi significativamente melhor com o carvão ativado.

Além disso, a análise das condições de reação revelou que a temperatura de 120 °C e a pressão entre 650 psi foram ideais para maximizar a eficiência da hidrogenação. O tempo de reação de 2 horas também se mostrou adequado, permitindo que as reações alcançassem um equilíbrio favorável entre conversão e seletividade. Esses parâmetros foram fundamentais para otimizar o processo, destacando a importância do controle rigoroso das condições experimentais.

A caracterização dos catalisadores, realizada por meio de técnicas como TGA, BET e DRX, forneceu informações valiosas sobre a estrutura e a morfologia dos materiais. A maior área de superfície do catalisador suportado em carvão ativado foi um fator determinante para sua superioridade, pois uma área de superfície maior geralmente proporciona mais sítios ativos para a reação, resultando em uma maior taxa de conversão e seletividade. Os resultados obtidos não apenas confirmaram a hipótese inicial de que a escolha do suporte influencia a eficácia dos catalisadores, mas também abriram novas possibilidades para a pesquisa futura. A combinação de níquel e rutênio em diferentes suportes pode ser explorada para desenvolver catalisadores ainda mais eficientes, com potencial para aplicações em outras reações químicas.

Em suma, o trabalho não apenas contribuiu para o entendimento da hidrogenação da lactose, mas também estabeleceu uma base sólida para futuras investigações na área de catálise. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do uso de catalisadores de níquel e rutênio em processos industriais, com implicações significativas para a produção de produtos de valor

agregado a partir de biomassa, promovendo a sustentabilidade e a inovação na indústria química.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, Claudio Roberto Almeida de. **Síntese de catalisadores de níquel e rênio suportados em carvão ativado para a hidrogenação do furfural e do ácido levulínico**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, Vinod K. **Casca de arroz e suas cinzas como adsorventes de baixo custo no tratamento de água e esgoto**. *Pesquisa em Química Industrial e de Engenharia*, v. 24, p. 13589-13613, 2011.
- ARAMOUNI, N. et al. **Trimetallic Ni-Co-Ru catalyst for the dry reforming of methane: Effect of the Ni/Co ratio and the calcination temperature**. *Fuel*, v. 300, p. 1-12. 2021.
- ASHWINI, A., RAMYA, H. H., RAMKUMAR, C., REDDY, K. R., KULKARNIK, R. V., ABINAYA, V., NAVVEN, S., & RAGHU, A. V. **Reactive mechanism and the applications of bioactive prebiotics for human health: Review**. *Journal of Microbiological Methods*, v. 159, p. 128-137, 2019.
- AZAR, Fatima-Zahra; LILLO-RÓDENAS, M. Ángeles; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. Carmen. **Mesoporous activated carbon supported Ru catalysts to efficiently convert cellulose into sorbitol by hydrolytic hydrogenation**. *Energies*, v. 13, n. 17, p. 4394, 2020.
- BARDESTANI, R.; PATIENCE, G.; KALIAGUINE, S. **Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT**. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 97, n. 11, p. 2781-2791. 2019.
- BENITES, Hanna Stefanni Nunes et al. **Obtenção de catalisadores suportados para dessulfurização do óleo diesel**. 2016.
- CARDOSO, T. et al. **Lactobionic acid as a potential food ingredient: recent studies and applications**. *Journal of Food Science*, v. 84, n. 7, p. 1672-1681. 2019.
- CHENG, S.; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, S. I. **Hydrogenation of lactose for the production of lactitol**. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 1, p. 75-93. 2019.
- CHEN, G.; DESINAN, S.; ROSEI, R.; ROSEI, F.; MA, D. **Synthesis of Ni–Ru Alloy Nanoparticles and Their High Catalytic Activity in Dehydrogenation of Ammonia Borane**. *Chemistry European Journal*, v. 18, p. 7925-7930, 2012.
- DANG, S. et al. **A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation**. *Catalysis Today*, v. 330, p. 61–75, jun. 2019.
- DE OLIVEIRA, Tatiane et al. **Synthesis and characterization of niobia-supported metal catalysts for the selective hydrogenation of citral to unsaturated alcohols**. *Journal of*

Molecular Catalysis A: Chemical, v. 408, p. 196-204, 2015.

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

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

FIGUEREDO, Adolfo Lopes de. **Estudo da otimização do processo de hidrogenação catalítica do ácido fumárico.** 2022. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

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

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

FOREZI, Luana da Silva Magalhães et al. **Aqui tem Química: Supermercado. Parte III: Carboidratos.** Revista Virtual de Química, v. 14, n. 4, 2022.

FRANÇA, Juliene Oliveira Campos de. **Síntese de polímeros de ácido láctico utilizando catalisadores suportados em sílica, alumina e sílica-alumina.** Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília. 2020.

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

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

IWANOW, Melanie et al. **Carvão ativado como suporte catalítico: precursores, preparação, modificação e caracterização.** Beilstein Journal of Organic Chemistry, v. 1, p. 1188-1202, 2020.

KAR, S. et al. **Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol.** Journal of CO₂ Utilization, v. 23, p. 212–218, jan. 2018.

KOMANOYA, Tasuku et al. **Kinetic study of catalytic conversion of cellulose to sugar alcohols under low-pressure hydrogen.** ChemCatChem, v. 6, n. 1, p. 230-236, 2014.

LOPES, Gabriela dos Santos. **Síntese de catalisador de níquel e rutênio suportados em cinza da casca de arroz para hidrogenação da lactose em lactitol.** 2022. Trabalho de Conclusão de Curso.

LI, G.; LIU, Y.; LIU, C. **Solvothermal synthesis of gamma aluminas and their structural evolution.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 167, p. 137-145, 2013.

MARCU, D. F. et al. Experimental Characterization of Aluminum-Based Hybrid Composites Obtained Through Powder Metallurgy. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. p. 012036.

MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, S.; ENTESHARI, M.; METZGER, L. **Lactitol: Produção, propriedades e aplicações.** *Tendências em ciência e tecnologia de alimentos*, v. 83, p. 181-191, 2019.

MARTINEZ-MONTEAGUDO, S.; ENTESHARI, M.; METZGER, L. **Hydrogenation of lactose for the production of nutritive sweeteners.** 2017.

MENG, Fanyu et al. **Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Selective Oxidation of Glycerol to Glycolic Acid.** *Chemical Engineering Science*, p. 118394, 2022.

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

MIRMOHAMADSADEGHI, Safoora; KARIMI, Keikhosro. **Recuperação de sílica da palha e casca de arroz.** In: *Desenvolvimentos Atuais em Biotecnologia e Bioengenharia*. Elsevier, 2020. p. 411-433.

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

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

NEMANASHI, M. et al. **Hidrogenação de óleos vegetais.** *O Papel*, v. 24, p. 39-43, 2021.

NEMANASHI, M. et al. **Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels.** *Applied Catalysis A, General*, n. 550, pp. 77-89, 2018.

NG, H. et al. **Ultra-high surface area mesoporous aluminas with tunable pore size distributions.** *Chemistry of Materials*, v. 23, p. 2031-2034, 2011.

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

POINERN, G. E. J., SENANAYAKE, G., SHAH, N., THI-LE, X. N., PARKINSON, G. M. & FAWCETT, D. **Adsorption of the aurocyanide complex on granular activated**

carbons derived from macadamia nut shells – A preliminary study. *Minerals Engineering*, v. 24, p. 1694–1702, 2011.

QIN, M. et al. Ru/Ni alloy nanoparticles encapsulated in hollow mesoporous carbon spheres for selective hydrogenation of biomass-derived molecules. *Chemical Engineering Science*, v. 218, p. 115552, 2020.

ROLDAN, Susana et al. Ruthenium supported on modified carbon-based materials for aqueous-phase catalytic transfer hydrogenation of nitro compounds. *ChemCatChem*, v. 11, n. 3, p. 1032-1039, 2019.

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

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

SMALLEY, R. E. et al. Picoscience: remaking the world molecule by molecule. Nanotechnology Research and Education Foundation, Houston, Texas, 2002.

STEINER, S. et al. Ruthenium Supported on Mesoporous Aluminosilicates for the Catalytic Hydrogenation of Cellulose to Sorbitol. *ChemCatChem*, v. 11, n. 7, p. 2061-2067. 2019.

SUN, Junming; WANG, Yong. Recent advances in catalytic conversion of biomass to biofuels and chemicals. *ACS Catalysis*, v. 4, n. 4, p. 1078-1090. 2014.

TADDEI, M. et al. Exploring the performance of Ru/C catalysts in the direct conversion of cellulose to hexitols. *Journal of Catalysis*, v. 329, p. 456-465, 2015.

THOMPSON, Simon T.; LAMB, H. Henry. Palladium-Rhenium Catalysts for Selective Hydrogenation of Furfural: Evidence for an Optimum Surface Composition. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 11, p. 7438–7447, 2016.

VERMA, Shankar; GOPALAKRISHNAN, R. J. V. Síntese de Ru-Ni e Ni nanopartículas em suportes de carbono por método de redução de impregnação para a hidrogenação de lactose a lactitol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 19, n. 8, p. 4820-4828. 2019.

YU, J. et al. Nanostructured catalysts for the hydrogenation of biomass-derived compounds. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 1, p. 196-204. 2013.

ZANELLA, O.; TESSARO, I. C.; FERIS, L. A. Desorption and Decomposition Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon - A Review. *Chemical Engineering & Technology*, v. 37, p. 1447-1459, 2014.

ZHANG, Yi et al. Facile preparation and promising hydrothermal stability of spherical γ -alumina support with high specific surface area. *Catalysts*, v. 12, n. 11, p.

1416, 2022.

ZHANG, Q. et al. **Hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol using Ru/Co₃O₄ catalyst.** Applied Catalysis A: General, v. 423-424, p. 130-137, 2012.

ZHU, Y. et al. **Ru/Ni bimetallic catalysts supported on mesoporous carbon for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 365, p. 16-23, 2012

APÊNDICES A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Figura 24 - Curva de calibração da lactose.

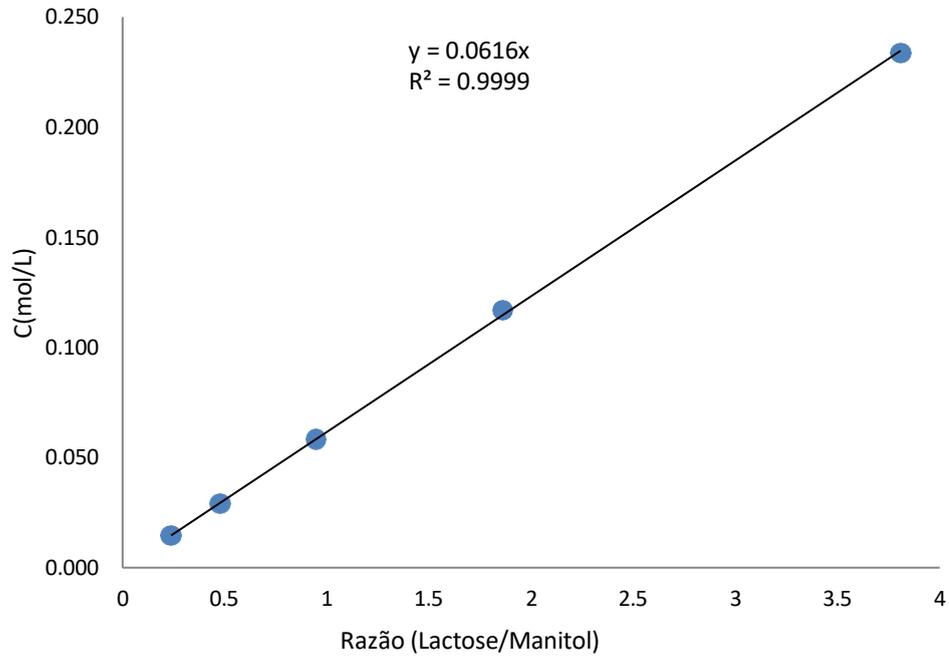
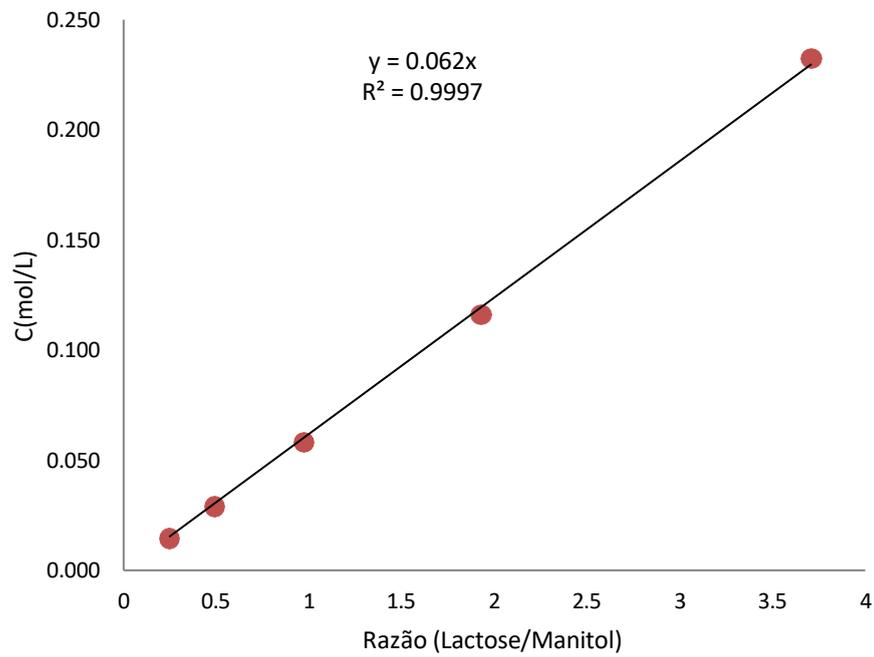


Figura 25 - Curva de Calibração do lactitol.



APÊNDICES B – DADOS DAS REAÇÕES

Tabela 6 - Dados da reação com Ni-Ru/Al₂O₃ 120°C.

Tempo (min)	C lactose (mol/L)	C lactitol (mol/L)
0	0,1980	0,0194
30	0,1415	0,0745
60	0,0994	0,1097
90	0,0733	0,1313
120	0,0601	0,1457

Tabela 7 - Dados da reação com Ni-Ru/CCA 120°C.

Tempo (min)	C lactose (mol/L)	C lactitol (mol/L)
0	0,1913	0,0144
30	0,1626	0,0442
60	0,1463	0,0620
90	0,1283	0,0759
120	0,1098	0,0886

Tabela 8 - Dados da reação com Ni-Ru/CA 120°C

Tempo (min)	C lactose (mol/L)	C lactitol (mol/L)
0	0,1463	0,0625
30	0,0243	0,1818
60	0,0016	0,0205
120	0,0001	0,2131

Tabela 9 - Dados da reação com Ni-Ru/CA 100°C.

Tempo (min)	C lactose (mol/L)	C lactitol (mol/L)
0	0,1777	0,2360
30	0,1268	0,0741
60	0,1004	0,1017
90	0,0764	0,1227
120	0,0616	0,1373

Tabela 10 - Dados da reação Ni-Ru/CA 80°C.

Tempo (min)	C lactose (mol/L)	C lactitol (mol/L)
0	0,1881	0,0153
30	0,1653	0,0386
60	0,1518	0,0522
90	0,1410	0,0616
120	0,1243	0,0715