



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

---

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

# **Valorização Química do Soro de Queijo pela Produção Seletiva de Lactitol por Hidrogenação Catalítica da Lactose**

Robison Silva de Santana

Recife – PE

Maio – 2003

Robison Silva de Santana

**VALORIZAÇÃO QUÍMICA DO SORO DE QUEIJO PELA  
PRODUÇÃO SELETIVA DE LACTITOL POR  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA LACTOSE**

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

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dr. César A. de Moraes Abreu  
Prof. Dra. Sônia S. M. C. Albuquerque

Recife  
Departamento de Engenharia Química  
2003

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 23 de maio de 2003 pela banca examinadora constituída pelos professores:

---

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Orientador

---

Profa. Dra. Sônia Sousa de Melo Cavalcanti de Albuquerque

Orientadora

---

Prof. Dr. Mohand Benachour

---

Prof. Dr. João Fernandes de Souza

---

Profa. Dra. Láisse Carvalho de Albuquerque Maranhão

**“Dê condições a que o perdão seja o catalisador  
de uma reação em cadeia saudável.  
O perdão estereliza a ferida, o que possibilita a cura,  
o que libera energia para o crescimento.”**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, força e luz dispensada a mim, filho muito amado. A minha querida mãe Carmelita Maria da Silva e ao meu querido pai Roberto Silva de Santana que doaram e doam as suas vidas dia-a-dia em meu favor. Ao meu irmão Regilvan por toda a companhia e exemplo de pessoa. A Vânia e família por todo carinho e atenção dirigida. Aos meus tios e tias por toda a força, admiração e companhia.

Ao professor César pela oportunidade de trabalharmos juntos, compartilhando sempre os conhecimentos profissionais que foram imprescindíveis para o meu crescimento.

À professora Sônia Albuquerque por todo o incentivo e orientação na condução do trabalho científico.

Ao CNPq pela bolsa concedida, possibilitando assim a realização deste mestrado.

Ao professor Nelson Medeiros, pelo profissionalismo, dedicação e amizade ao longo deste período.

Ao professor Benachour pela admiração, contribuição e amizade durante a graduação e pós-graduação.

Aos funcionários do Laboratório de Processos Catalíticos Marcos Silva, Manoel Oliveira, Maria das Dores, Laisse Maranhão pela colaboração e auxílio técnico.

Aos funcionário do Laboratório de Microbiologia Industrial Conceição e Márcia pela contribuição e ajuda nas análises microbiológicas.

A Flávio e Voleide pelo suporte dado durante todo este período, procurando atender às necessidades naquilo que era possível.

À empresa Carbomafra S/A pelo carvão ativado pulverizado cedido.

À empresa Purac Biochem pela amostra de lactitol monohidratada enviada.

À empresa Bayer S/A pelas amostras de resinas catiônica e aniônica gratuitamente fornecidas.

A Maria Íris, Janete Fechini, Marcelo, Genaro Clericuzi, Luis Carlos, Flaviany Lins, Érica, Geórgia, Carla Andrade, Nélia Lima, Adair Pacífico e Ana Cláudia pela inesquecível convivência ao longo do mestrado.

A todos que de uma maneira ou de outra colaboraram para o sucesso deste trabalho. Muito obrigado.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b>	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	x
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b>	xiii
<b>RESUMO</b>	xvi
<b>ABSTRACT</b>	xvii
<b>INTRODUÇÃO</b>	1
<b>CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
1.1-O soro de queijo	5
1.2-Remoção das proteínas do soro de queijo	6
1.2.1-Remoção das proteínas por precipitação	6
1.2.1.1-Remoção das proteínas por precipitação térmica	7
1.2.2-Remoção das proteínas por filtração utilizando membranas	8
1.2.3-Remoção das proteínas por adsorção	9
1.2.3.1-Adsorção de proteínas utilizando hidroxiapatita	11
1.3-Importância industrial do lactitol	12
1.4-Catalisadores de hidrogenação	13
1.5-Hidrogenação catalítica da lactose	14
<b>CAPÍTULO 2 – MODELAGEM CINÉTICA</b>	22
2.1-Modelagem cinética da hidrogenação catalítica trifásica da lactose	25
2.2-Modelagem cinética da hidrólise catalítica trifásica da lactose	27
2.3-Modelagem e avaliação cinética em reator de leito de lama	28

<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
3.1-A coleta do soro de queijo	32
3.2-A caracterização do soro de queijo	32
3.2.1-Análises microbiológicas do soro de queijo	32
3.2.1.1-Preparo das amostras	33
3.2.1.2-Determinação do Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais e fecais.	33
3.2.1.3-Ensaio completo ou diferencial	33
3.2.1.4-Contagem padrão de bactérias aeróbias mesófilas	34
3.2.1.5-Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	34
3.2.2-Análises físico-químicas	34
3.3-Tratamento térmico do soro de queijo	35
3.4-Adsorção das proteínas do soro de queijo	36
3.4.1-Preparação da hidroxiapatita	36
3.4.2-Adsorção da proteína com hidroxiapatita	37
3.4.3-Adsorção da proteína utilizando carvão ativado	38
3.5-Dessalinização do soro de queijo	39
3.6-Preparação do catalisador de Ni/C	41
3.7-Reação de hidrogenação da lactose	42
3.8-Análises químicas	44
3.9-Characterização dos catalisadores	46
3.9.1-Difração de Raio X	47
3.9.2-Absorção atômica	47
3.9.2.1-Digestão ácida do catalisador de Ni(20%)/C.	48
3.9.2.2-Digestão ácida do produto da reação	48



<b>CAPÍTULO 4 –RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	49
4.1-Characterização do soro de queijo	49
4.1.1-Análises microbiológica do soro de queijo	49
4.1.2-Análises físico-químicas	50
4.2-Tratamento térmico do soro de queijo	51
4.3-Remoção das proteínas do soro de queijo por adsorção.	52
4.4-Dessalinização do soro de queijo	53
4.5-Characterização do catalisador	54
4.5.1-Difração de raio-X	54
4.5.2-Determinações por espectrometria de absorção atômica	57
4.5.2.1-Teor de níquel no catalisador preparado	57
4.5.2.2-Teor de níquel no produto da reação	57
4.6-Processamento por hidrogenação catalítica	58
4.6.1-Hidrogenação da lactose em solução aquosa	59
4.6.1.1-Efeito da pressão	59
4.6.1.2-Efeito da temperatura	60
4.6.1.3-Efeito da concentração de níquel do catalisador	62
4.6.1.4-Efeito do tempo de reação	63
4.6.2-Hidrogenação da lactose do soro de queijo	64
4.6.2.1-Hidrogenação da lactose do soro de queijo após tratamento térmico	64
4.6.2.2-Hidrogenação da lactose do soro desproteínizado.	65
4.6.2.3-Hidrogenação da lactose do soro desproteínizado e desmineralizado	66
4.7-Modelagem cinética	67
<b>CAPÍTULO 5 –CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	74

5.1-Conclusões	74
5.2-Sugestões	77
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	79
<b>ANEXO 1</b>	83
<b>ANEXO 2</b>	85
<b>APÊNDICE</b>	

## LISTAS DE TABELAS

		Página
<b>Tabela 1</b>	Composição química do soro permeado (GUIDINI et al., 1983)	9
<b>Tabela 2</b>	Percentual de produtos formados na hidrogenação do soro permeado (GUIDINI et al., 1983).	9
<b>Tabela 3</b>	Composição do soro permeado em pó (HU et al., 1996)	11
<b>Tabela 4</b>	Composição do soro permeado em solução aquosa	11
<b>Tabela 5</b>	Dados da resina catiônica Lewatit S 1428 fornecida pelo fabricante (Bayer S.A).	40
<b>Tabela 6</b>	Dados da resina aniônica Lewatit S 3428 fornecida pelo fabricante (Bayer S.A.).	40
<b>Tabela 7</b>	Informações sobre o carvão ativado fornecidas pelo fabricante	42
<b>Tabela 8</b>	Composição química do soro analisado comparado com a literatura (ABREU,1999).	50
<b>Tabela 9</b>	Resultados do processo de adsorção de proteínas e lactose utilizando hidróxiapatita e carvão ativado como adsorventes	51
<b>Tabela 10</b>	Resultados do processo de dessalinização do soro desproteínizado	53
<b>Tabela 11</b>	Teores de níquel no produto da reação de hidrogenação da lactose em solução aquosa e do soro desproteínizado e desmineralizado.	57
<b>Tabela 12</b>	Estimativas para as constantes cinéticas e de adsorção para a hidrogenação da lactose em solução aquosa nas seguintes condições: %lactose/%catalisador 3,6; pH 5,8, $C_L^o \cong 146,0 \text{ mmol} / L$ , 500 RPM.	67
<b>Tabela 13</b>	Cálculo do módulo de Thiele para avaliação do efeito difusivo	72
<b>Tabela 14</b>	Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 140°C, pressão total de 20 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.	82
<b>Tabela 15</b>	Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 140°C, pressão total de 34 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.	82

<b>Tabela 16</b>	Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.	82
<b>Tabela 17</b>	Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 100°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.	82
<b>Tabela 18</b>	Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose do soro desproteinizado e desmineralizado nas seguintes condições: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.	83
<b>Tabela 19</b>	Difusividade calculada e variáveis peculiares aos experimentos para o cálculo do módulo de Thiele modificado.	85

## LISTAS DE FIGURAS

		Página
<b>Figura 1</b>	Redução catalítica da lactose por hidrogenação catalítica	7
<b>Figura 2</b>	Mecanismo heterogêneo de hidrogenação da lactose	23
<b>Figura 3</b>	Mecanismo heterogêneo de hidrólise da lactose	23
<b>Figura 4</b>	Esquema de hidrogenação e hidrólise da lactose	27
<b>Figura 5</b>	Reator de vidro encamisado, agitador mecânico e equipamento de banho-maria utilizados no tratamento térmico do soro de queijo bruto.	36
<b>Figura 6</b>	Adsorção das proteínas do soro pós tratamento térmico utilizando hidroxiapatita como adsorvente.	38
<b>Figura 7</b>	Adsorção das proteínas do soro pós tratamento térmico utilizando carvão ativado.	39
<b>Figura 8A</b>	Representação do reator trifásico PARR 3543 utilizado na hidrogenação da lactose, destacando os seguintes componentes: 1 - termopar, 2 – controladores de pressão, 3 – válvula de entrada de gases, 4 – agitador mecânico, 5 - válvula solenóide, 6 – válvula de amostragem, 7 – cilindro de hidrogênio.	43
<b>Figura 8B</b>	Reator trifásico PARR 3543 utilizado na hidrogenação da lactose	43
<b>Figura 9</b>	Cromatógrafo CG-480 utilizado das análises de açúcares e lactitol.	44
<b>Figura 10</b>	Cromatograma característico da reação de hidrogenação catalítica da lactose. Condições: temperatura de 140°C, pressão total de 20 atm, $m_{lactose} / m_{catalisador}$ 3,6, 500 RPM e pH 5,8.	44
<b>Figura 11</b>	Cromatograma característico da reação de hidrogenação da lactose do soro de queijo após desproteínização e desmineralização. Condições: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, 500 RPM e pH 5,8.	45
<b>Figura 12</b>	Difratograma obtido para o carvão ativado pulverizado carbono 147 Cabomafra.	54
<b>Figura 13</b>	Difratograma obtido para o catalisador de níquel a 20 %, suportado em carvão ativado.	55

<b>Figura 14</b>	Efeito da pressão total na hidrogenação e hidrólise da lactose operando a 140°C, relação % lactose/% catalisador 3,6; 500 RPM, pH 5,8 após 6 horas de reação, $C_L^o = 146,2$ mmol/L.	58
<b>Figura 15</b>	Efeito da temperatura na hidrogenação e hidrólise da lactose operando a 68 atm, relação %lactose/%catalisador 3,6, pH 5,8, 500 RPM, após 6 horas de reação, $C_L^o = 146,2$ mmol/L.	60
<b>Figura 16</b>	Efeito da concentração de níquel suportado em carvão ativado na reação de hidrogenação da lactose operando a 140°C, Pressão de 68atm, relação %lactose/%catalisador 3,6, rotação 500 RPM, pH 5,8.	61
<b>Figura 17</b>	Hidrogenação da lactose nas condições ótimas do processo. 120°C, 68 atm, 20% em peso de Ni/C, pH 5,8, 500 RPM, %lactose/%catalisador 3,6, $C_L^o = 142,6$ mmol / L .	62
<b>Figura 18</b>	Hidrogenação da lactose do soro de queijo após tratamento térmico nas condições ótimas do processo: 120°C, 68 atm, 20% em peso de Ni/C, pH 5,8, 500 RPM, %lactose/%catalisador 3,6, $C_L^o = 141,9$ mmol / L .	63
<b>Figura 19</b>	Hidrogenação da lactose do soro de queijo após adsorção das proteínas nas condições: 120°C, 68 atm, relação %lactose/%catalisador 3,6, 500 RPM, pH=5,8, $C_L^o = 106,8$ mmol / L .	64
<b>Figura 20</b>	Hidrogenação da lactose do soro de queijo após desproteínização e desmineralização nas condições: 120°C, 68 atm, relação %lactose/%catalisador 3,6, 500 RPM e pH=5,8.	66
<b>Figura 21</b>	Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 140°C, P=20 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, $C_L^o = 142,8$ mmol / L, 500 RPM.	69
<b>Figura 22</b>	Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 140°C, pressão total de 34 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, $C_L^o = 142,5$ mmol / L, 500 RPM.	69
<b>Figura 23</b>	Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições	70

operacionais: temperatura de 140°C, Pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8,  $C_L^o = 148,0 \text{ mmol/L}$ , 500 RPM.

- Figura 24** Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8,  $C_L^o = 142,6 \text{ mmol/L}$ , 500 RPM 70
- Figura 25** Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 100°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8,  $C_L^o = 137,0 \text{ mmol/L}$ , 500 RPM. 71
- Figura 26** Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo, utilizando soro desproteínizado e desmineralizado nas seguintes condições: Temperatura de 120°C, pressão de 68 atm, pH 5.8,  $C_L^o = 59,2 \text{ mmol/L}$  e 500 RPM. 71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$C_L$	concentração de lactose	$\text{mmol.L}^{-1}$
$C_L^o$	concentração da lactose inicial	$\text{mmol.L}^{-1}$
$C_M$	concentração de monossacarídeos	$\text{mmol.L}^{-1}$
$C_{H_2I}$	concentração de hidrogênio na interface gás-líquido	$\text{mol/L}$
$C_{H_2L}$	concentração de hidrogênio no seio do líquido	$\text{mol/L}$
$C_{H_2S}$	concentração de hidrogênio na interface líquido-sólido	$\text{mol/L}$
L	lactose	
M	monossacarídeos	
$M_B$	peso molecular da água	
OL	lactitol	
$K_{H_2}$	constante de adsorção do hidrogênio	
$K_L$	constante de adsorção da lactose	
$P_{H_2}$	pressão parcial do hidrogênio no seio do gás	atm
$P_{H_2I}$	pressão parcial do gás hidrogênio na interface gás líquido	atm
H	constante de Herry	
$K_2$	constante de adsorção	
$N_{H_2G}$	fluxo de massa do hidrogênio na interface gasosa	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$N_{H_2L}$	fluxo de massa do hidrogênio na interface líquida	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$N_{H_2S}$	fluxo de massa do hidrogênio na interface sólida	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$



T	temperatura	K
$V_L$	volume da fase líquida	L
$a_{GL}$	área interfacial gás-líquido	$m^2/m^3$
$a_{LS}$	área interfacial líquido-sólido	$m^2/m^3$
$k_{H_2G}$	coeficiente de transferência de massa na fase gasosa	m/s
$k_{H_2L}$	coeficiente de transferência de massa na fase líquida	m/s
$k_3^*$	constante cinética de hidrogenação da lactose	
$k_3$	constante cinética aparente de hidrogenação da lactose	$L.g^{-1}.h^{-1}$
$k_{H_2S}$	coeficiente de transferência de massa na fase sólida	m/s
$r_{OL}$	taxa de produção de lactitol	$mmol.h^{-1}.L^{-1}$
s	sítio do catalisador	
$m_{cat}$	massa de catalisador	g
$r_{H_2 ap}$	taxa de consumo aparente de gás hidrogênio	$mmol.L^{-1}.h^{-1}$
$r_{Lap}$	taxa de consumo aparente da lactose	$mmol.L^{-1}.h^{-1}$
$k_1$	constante cinética de hidrólise da lactose	$h^{-1}$
$r_L^o$	taxa de consumo da lactose medida experimentalmente	$mmol.h^{-1}.L^{-1}$
L	comprimento característico	mm
dp	diâmetro da partícula	mm
$D_{AB}$	difusividade molecular	$cm^2.s^{-1}$
$j$	fator de correção	
$m_B$	viscosidade da solução	cp
$r_{Cat}$	massa específica do catalisador	$Kg.m^{-3}$

$q_L$	fração de sítios ocupados pela lactose
$q_{H_2}$	fração de sítios ocupados pelo hidrogênio
$q_{OL}$	fração de sítios ocupados pelo lactitol

## RESUMO

Objetivando o processamento do soro de queijo por hidrogenação, em razão do seu conteúdo em lactose, procedeu-se ao desenvolvimento do processo catalítico, tendo-se testado a hidrogenação deste dissacarídeo em solução aquosa. A reação foi processada utilizando soluções a 5% em massa de lactose pura sob diferentes condições de temperatura e pressão. A seguir estudou-se o efeito da concentração de níquel do catalisador na reação de hidrogenação. Condições adequadas foram selecionadas e aplicadas ao soro de queijo após desmineralização por processo de troca iônica e desproteinização por tratamento térmico; por adsorção com carvão ativado e hidroxiapatita. O comportamento cinético do processo foi modelado segundo a hidrogenação da lactose pura e para a hidrogenação do soro de queijo. Um mecanismo heterogêneo admitindo etapas heterogêneas de hidrogenação e hidrólise serviu como base para o modelo, o qual ajustado aos dados experimentais resultou na quantificação das correspondentes constantes de velocidade. A 120°C e 68 atm, a constante de velocidade de hidrogenação do soro de queijo assume valor de  $k = 9,999h^{-1}$  e a constante de hidrólise do soro vale  $k = 7,56 \times 10^{-2} L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ .

**PALAVRAS-CHAVE: Hidrogenação, Lactitol, Lactose, Soro de queijo.**

## ABSTRACT

To study the hydrogenation of cheese whey, due to its lactose content, a catalytic process was firstly developed for its hydrogenation in an aqueous solution. The reaction was performed for solutions having 5% in weight of lactose under different conditions of temperature and pressure. The effect of nickel as a hydrogenation catalyst was also investigated. Adequate conditions were selected and applied to the whey after demineralizing it by ion exchange and deproteinizing it by thermal treatment, by adsorption on activated carbon and hidroxiapatite. The modeling of the kinetic behaviour of the process was based on the hydrogenation of lactose solution and of the whey. For the model an heterogeneous mechanism was proposed having an heterogeneous mechanism step for the hydrogenation and the hydrolysis. Which, when adjusted to the experimental data resulted in quantification of corresponding velocity constants. The velocity constant of hydrogenation of cheese whey at 120°C and 68 atm was  $k = 9.999 \text{ h}^{-1}$  and the hydrolysis constant was  $k = 7.56 \times 10^{-2} \text{ L.g}^{-1} .\text{h}^{-1}$ .

**KEY WORDS: Hydrogenation, Lactitol, Lactose, Cheese Whey.**

# **INTRODUÇÃO**

## INTRODUÇÃO

A produção mundial de soro de queijo é estimada em 130 milhões de toneladas por ano, sendo 95% das quais originadas na fabricação de queijo, sendo o restante proveniente da manufatura de caseína e leite coagulado (ZALL, 1992; PELLEGRINO & PETENATE, 1988). No Brasil, a disponibilidade de soro tem aumentado significativamente. Estatísticas da FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação) reportaram uma produção total de aproximadamente 4.140.000 toneladas de soro de queijo em 1985. Considerando que o soro de queijo contém em massa 0,9% de proteína, 4,9% de lactose, 0,6% de sais minerais e 0,3% de gordura, perdem-se com seu desperdício aproximadamente, por ano, 41.000 toneladas de proteína, 205.000 toneladas de lactose, 29.000 toneladas de sais minerais e 12.000 toneladas de gordura. Na realidade, o soro apresenta uma composição variada, sendo afetada pelo tipo de queijo de qual se origina, pelo tratamento térmico e pelo manuseio (ABREU, 1999).

Embora o soro contenha todas essas substâncias de alto valor nutricional, ele se torna um dos maiores problemas para as indústrias de laticínios em todo o mundo por ser um resíduo com alta concentração de matéria orgânica, estando sujeito a rápidas alterações pelos microrganismos, possuindo conseqüentemente, uma alta “Demanda Biológica de Oxigênio” (DBO). Esse alto consumo de oxigênio pelos microrganismos em seu processo de utilização dos compostos do soro, juntamente com a fermentação da lactose em ácido láctico, faz com que o soro, quando lançado em cursos d’água, reduza o teor de oxigênio dissolvido e aumente a acidez dessa água, o que prejudica a vida aquática se constituindo, portanto, em um agente altamente poluidor. Um litro de soro possui uma DBO entre 30.000 e 60.000 mg de O<sub>2</sub>, sendo esses valores cerca de 100

vezes mais elevados que os do esgoto doméstico. Não obstante todo esse problema ambiental, já amplamente conhecido, grande parte das indústrias de laticínios do Brasil ainda descarta o soro de forma direta nos cursos d'água. Dentre os componentes do soro, a lactose é responsável por 80% da capacidade poluidora contra 20% da fração proteica. Além disso, grande parte dos adultos em certos grupos populacionais de alguns países tem deficiência de lactase, enzima imprescindível para digerir a lactose, limitando a adição dessa substâncias aos alimentos. Desta forma, percebe-se a necessidade de encontrar novas alternativas para a utilização da lactose contida no soro (ABREU, 1999).

O processo de hidrogenação constitui uma rota química capaz de transformar biomassas polissacarídicas em polióis. Tratando-se da lactose obtém-se lactitol, adoçante de baixas calorias apresentando um largo espectro de utilização na indústria de alimentos. 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 (FERNANDES, 2001).

No sentido de efetuar a hidrogenação da lactose torna-se necessária a remoção das proteínas presentes no soro, processo que foi efetuado através de tratamento térmico, seguindo o mesmo princípio de fabricação do queijo ricota, e segundo tratamento adsorptivo utilizando hidroxapatita e carvão ativado. O tratamento térmico escolhido fornece uma finalidade objetiva para o destino das proteínas, além de recorrer ao uso de equipamentos já existentes em indústrias de laticínios não agregando custos adicionais. A hidroxapatita utilizada na adsorção das proteínas é um adsorvente de baixo custo, não tóxico, que pode ser preparado através de simples operações, oferecendo a possibilidade de separação seletiva (ROSSANO et al., 2001).

---

Em conjunto aos processos de tratamento térmico e adsortivo, a desmineralização do soro, realizada por troca iônica, garante a ausência de envenenamento do catalisador durante o processo reacional (GUIDINI et al., 1983). Após cada uma das três etapas anteriores, experimentos de hidrogenação da lactose do soro foram efetuados nas condições ótimas do processo que foram previamente determinadas com a lactose em solução aquosa, considerando a temperatura, pressão e teor de níquel no catalisador como variáveis.

Prevendo-se a extrapolação do processo de escala laboratorial às escalas piloto e industrial buscou-se elaborar e validar modelagem cinético-operacional capaz de fornecer a descrição do comportamento da hidrogenação de teores de lactose e do soro tratado em reator de leito de lama.



# **CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde a revolução industrial de 1750 que economias no mundo inteiro se desenvolveram, saindo da produção artesanal para conquistar mercados externos, processando assim, toneladas de matérias-prima e conseqüentemente, gerando grandes quantidades de efluentes, inicialmente ignorados pela sociedade quanto ao seu destino. Com o passar dos anos, o planeta começou a apresentar as conseqüências da inexistência de políticas ambientais que começaram a ser implantadas no final dos anos 70. Desta forma, os industriais tiveram que se enquadrar nas legislações para fugir das penalidades severas implantadas em todo o mundo, minimizando, destinando seus efluentes para tratamento ou fazê-los subprodutos em outros processos dentro do conceito de desenvolvimento sustentável (COHEN, 1995).

A indústria leiteira se enquadra nesse contexto, produzindo toneladas de efluentes líquidos por ano, dentre os quais, o soro de queijo. Decorre deste fato a necessidade de se encontrar formas de aproveitamento destas matérias. Devido aos conteúdos de proteínas, vitaminas, sais minerais e carboidratos, reaproveitar o soro de queijo consiste também em não desperdiçar nutrientes, aproveitando melhor o conteúdo global do leite (PONSANO et al., 1992).

## 1.1- O soro de queijo

Há dois tipos de soro, o doce e o ácido. 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 ou queijos de coagulação lenta, onde ocorre grande transformação de lactose em ácido lático 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).

O valor nutricional do soro é indiscutível, pois durante a fabricação do queijo somente a caseína e a gordura do leite são removidas. As duas principais proteínas do soro  $\alpha$ -lactalbumina e  $\beta$ -lactalbumina perfazem 70%-80% das proteínas totais do soro. Além dessas, são encontradas a soralbumina, imunoglobulinas, proteose-peptonas, lactoferrina, transferrina e enzimas. As proteínas do soro do queijo contem altas concentrações de aminoácidos sulfurados e composição aminoacídica superior à caseína no teor de aminoácidos essenciais. A proteína é atualmente o componente mais valorizado entre as frações do soro de queijo em toda indústria alimentícia. Estas destacam-se como ingredientes em sopas desidratadas, molhos para saladas, alimentos infantis, dietéticos e geriátricos, sorvetes, carnes, derivados do leite, produtos de panificação, bebidas e suplementos alimentares. O soro pode ser utilizado também na

produção de combustíveis, empregado como fertilizantes, na alimentação animal e na produção de concentrados de soro (ABREU, 1999).

## **1.2- Remoção da proteína do soro de queijo**

As proteínas do soro de queijo representam cerca de 20% das proteínas do leite, dentre estas,  $\alpha$ -albumina e  $\beta$ -albumina perfazem 70-80% das proteínas totais, constituindo-se de proteínas globulares desnaturáveis pelo calor. Formação de gel, emulsificação, agente espumante, flavorizante e solubilizante são propriedades que as proteínas apresentam que tornam esta, a fração do soro de maior interesse econômico por conta do largo espectro de utilização nas indústrias da alimentos, particularmente em biscoitos proteinizados, sopas, molhos, cremes, gelados, produtos farmacêuticos, dietéticos, queijos e outros produtos (ABREU, 1999).

A separação das proteínas pode ser realizada por diversos procedimentos como precipitação, filtração por membranas, centrifugação e adsorção onde cada processo apresenta suas peculiaridades relativas a custo, valor nutricional das proteínas pós processo, eficiência na separação e seletividade (CERBULIS & FARRELL, 1975).

### **1.2.1 – Remoção das proteínas por precipitação**

A precipitação das proteínas pode ser realizada através de processo térmico ou químico, tendo este último uma utilização muito restrita por conta dos resíduos de precipitantes que continuam tanto no soro desproteinizado quanto no concentrado protéico. Polifosfatos, carboximetilcelulose (CMC), ácido poliacrílico e álcoois são

alguns precipitantes químicos que podem, em geral, ser utilizados provocando quase a total remoção das proteínas do soro (HILL et al., 1982a).

#### 1.2.1.1 – Remoção das proteínas por precipitação térmica

Proteínas de soro precipitadas pelo calor, conhecidas como HPWP são utilizadas principalmente na produção de queijo ricota que é produzido tradicionalmente a partir de soro de queijo pH 6,5, aquecendo-o até 90°C com posterior adição de ácido, provocando a redução do pH para 4,5-5,0. Neste processo, ocorre a desnaturação durante o aquecimento e a agregação das proteínas após a acidificação do meio, tendo desta maneira como variáveis: pH inicial, pH final, temperaturas e tipo de soro utilizado (HILL et al., 1982a).

CERBULIS & FARELL (1975) determinaram a remoção máxima de proteínas possível estando entre 55% e 65% devido à fração de proteose-peptona e às substâncias nitrogenadas não proteicas que são estáveis ao calor, constituindo-se de 35-45%, devendo-se remover 50% da proteína bruta em dimensões industriais.

ROBINSON et al. (1976) obtiveram máxima precipitação de proteínas do soro acidificando a pH 4,5 antes do aquecimento e a partir de soro ácido, neutralizando antes do tratamento térmico.

HILL et al. (1982a) relataram que sob condições de laboratório, a remoção máxima de proteínas de um soro de queijo doce foi obtida sem a adição de ácidos. Contudo, este processo operando numa planta piloto, exigiu a adição de ácido após o aquecimento para que houvesse a formação de grandes partículas de coalho, o que facilitou a separação por filtração.

HILL et al. (1982b) precipitaram proteínas a partir de soro de queijo concentrado por osmose reversa aquecendo o meio até 95°C a pH inicial 6,5 por 5 minutos, acidificando posteriormente a pH 5.5, conseguindo a remoção de 90% das proteínas coaguláveis.

MAUBOIS et al. (1987) desenvolveram um processo de remoção de proteínas aquecendo até 55°C a pH 3,8, causando a agregação da  $\alpha$ -lactalbumina e a co-precipitação da soralbumina bovina e imunoglobulinas. O sobrenadante foi então coletado e purificado usando diafiltração, produzindo  $\beta$ -lactalbumina de alta pureza.

UCHIDA et al. (1996) descreveram um processo de agregação térmica produzindo  $\alpha$ -lactalbumina enriquecida. O soro foi ajustado a pH 6,0 e aquecido a 85°C por 5 minutos ou 120°C por 5 segundos para agregar a  $\beta$ -lactoglobulina. A  $\alpha$ -lactalbumina foi então coletada usando uma membrana seletiva para pesos moleculares entre 50.000-150.000.

### 1.2.2 – Remoção das proteínas por filtração utilizando membranas

Refere-se a um processo de separação por osmose reversa, ou seja, aplicando-se uma pressão maior que a osmótica sobre a solução mais concentrada, provocando-se o deslocamento de líquido que passa pela membrana semi-permeável para o meio mais diluído. Este processo é utilizado para remover substâncias solúveis como sais minerais. Denomina-se ultrafiltração o processo no qual a membrana fraciona os componentes de um líquido conforme o tamanho de suas moléculas. Consiste em processo que permite a separação e a concentração das proteínas sem que ocorra a desnaturação (CONDACK, 1993).

A retenção de alguns componentes e a passagem de outros durante a ultrafiltração resultam numa concentração seletiva. No soro, por exemplo, a água e solutos como lactose, sais solúveis e nitrogênio não protéico atravessam a membrana e são recolhidos numa solução denominada “permeado” ou “ultrafiltrado”. Gordura, proteína e sais insolúveis são retidos e constituem o “retentado” ou “concentrado” (CONDACK, 1993).

As principais vantagens da ultrafiltração sobre outros processos de separação são: a menor energia requerida, o processo é relativamente atérmico e não envolve mudança de fase, pode ser conduzido em baixa temperatura e baixa pressão hidrostática, não afetando substâncias termosensíveis, e não requer reagentes químicos (PAOLUCCI, 1991). Um dos problemas decorrentes é a diminuição do fluxo de permeação e o aumento da rejeição de todos os componentes, em consequência, do acúmulo de depósitos na superfície das membranas durante o processamento, o que pode ser minorado com eficiente limpeza com detergentes adicionados de substâncias quelantes e proteolíticas (CONDACK, 1993).

### 1.2.3 – Remoção das proteínas por adsorção

Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a capacidade de certos sólidos concentrar em sua superfície determinadas espécies presentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Neste processo, explora-se a habilidade que certos sólidos apresentam em concentrar preferencialmente substâncias específicas em sua superfície. Há dois tipos de adsorção sobre sólidos. A adsorção física consiste na fixação de moléculas na superfície do adsorvente utilizando as forças de Van der Waals,

tratando-se de um processo reversível, rápido, pouco energético, não permitindo a formação de compostos intermediários. A adsorção química, também chamada quimissorção, consiste na fixação de moléculas na superfície do adsorvente através de ligações químicas havendo formação de intermediários, envolve um maior conteúdo energético, constituindo-se num processo irreversível. Uma substância pode ser adsorvida fisicamente num determinado sólido a baixa temperatura, havendo quimissorção no mesmo adsorvente em temperaturas mais altas. Em temperaturas intermediárias os dois processos poderão ocorrer simultaneamente (GOMIDE, 1980).

Os adsorventes sólidos são substâncias cuja superfície permite uma combinação seletiva com o soluto. Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir, além de baixo custo e de uma elevada capacidade de adsorção, uma série de outras características favoráveis, tais como seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, inércia química e reprodutibilidade. Adsorventes podem ser usados como agentes pré-concentradores de íons ou moléculas, como catalisadores e suportes catalíticos. Para cada aplicação deve haver um estudo do adsorvente adequado (COHEN & PETERS, 1995).

O processo de troca iônica pode ser considerado como um caso particular da adsorção, constituindo-se na transferência de massa pelo contato entre a fase líquida e uma fase sólida, com o objetivo de realizar o intercâmbio de íons entre a solução e o sólido. É uma reação química em que os íons móveis de um sólido são trocados, equivalente por equivalente, por íons da solução. A técnica de troca iônica pode ser aplicada na separação de qualquer mistura de íons, mas é particularmente proveitosa na separação de substâncias difíceis de separar por métodos químicos comuns (PARFITT & ROCHESTER, 1985).



### 1.2.3.1 – Adsorção de proteínas utilizando hidroxiapatita

A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio alcalino, apresentando fórmula molecular  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , estável a uma larga faixa de pH e temperatura, que tem sido usado como adsorvente na separação de biopolímeros desde 1950. Apresenta alta afinidade por moléculas de elevada massa molecular, como às proteínas, permitindo a eluição de moléculas menores, como a lactose. Constitui-se assim, numa alternativa para o fracionamento das proteínas do soro de queijo. Em geral, as proteínas são fortemente adsorvidas por uma coluna contendo hidroxiapatita, previamente equilibrada com um tampão fosfato de baixa concentração e posteriormente eluída utilizando um tampão de concentração mais elevada em pH neutro. As interações das proteínas com a superfície da hidroxiapatita são um processo complexo que ainda se encontra em discussão. Uma das teorias considera que a superfície da hidroxiapatita assume uma rede de cargas negativas, na qual os resíduos das proteínas básicas, carregadas positivamente, interagem com a superfície do sólido. Em contraste, as proteínas ácidas, que são carregadas negativamente, são portanto repelidas pela superfície da hidroxiapatita. Em linhas gerais o processo é complexo e de difícil previsão quanto ao desempenho na separação das proteínas (VOGT & RUTH, 1997).

ROSSANO et al. (2001) propuseram um método de preparação de hidroxiapatita apresentando baixo custo, aproveitando as vantagens apresentadas como a não toxicidade, fácil regeneração, manutenção das propriedades das proteínas e separação da lactose em uma única etapa, podendo ser aplicado em pequena e média escalas para diferentes tipos de soro de queijo. Além disso, foi conseguida seletividade na separação das proteínas, pois após a adsorção da proteína total, na etapa de eluição utilizando tampão fosfato 400 mM pH 5,0, foi possível remover as  $\alpha$ -lactalbuminas juntamente com as imunoglobulinas que correspondem a 57% do soro. O soro restante (37%) foi removido

utilizando como eluente um tampão fosfato 400 mM pH 6,0 constituindo-se em  $\beta$ -lactoglobulinas e soralbuminas. Alternativamente, a proteína total poderia ser eluída utilizando um tampão fosfato 400 mM pH 7,0. A capacidade de máxima adsorção da hidroxiapatita situou-se em 13 mg de proteína/ g de hidroxiapatita, podendo regenerar cinco vezes sem haver alterações no desempenho.

### **1.3 – Importância industrial do lactitol**

Lactitol é um poliol produzido a partir da hidrogenação catalítica da lactose, sendo correntemente usado como adoçante granular em alimentos de baixas calorias. Algumas características do lactitol, como adoçante granular, o faz um versátil ingrediente para alimentos. Sua não higroscopicidade o indica para uso em biscoitos e chicletes. Apresenta solubilidade semelhante à sacarose, é estável em condições ácidas, alcalinas e a altas temperaturas de processamento. Não induz a um aumento da taxa de glicose ou insulina no sangue, sendo adequado para o uso de diabéticos (VAN ES et al., 1986). É um adoçante não gerador de cáries e de baixas calorias porque não é metabolizado via bactéria oral que quebram e fermentam os açúcares produzindo ácidos e 4 cal/g, característicos dos carboidratos, sendo todo o processo efetuado no intestino grosso produzindo apenas 2 cal/g (GRENBY et al., 1989).

Além do grande potencial para uso na indústria alimentícia, o lactitol pode ser processado gerando outros produtos. SCHOLNICK & LINFIELD (1977) demonstraram que surfactantes podem ser produzidos a partir da alquilação do lactitol. Lactitol foi consagrado superior à lactose e à sacarose na preparação de bolhas de poliuretano rígido por conta da 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 fornecidas fazem do lactitol um aditivo fundamental para o desenvolvimento de alimentos saudáveis e que tenham bom sabor, ideal para atender a demanda crescente de alimentos dietéticos (BLANKERS, 1995).

#### **1.4- Catalisadores de hidrogenação**

A adição de hidrogênio aos grupos insaturados dos carboidratos pode ser feita com catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos apresentam-se como materiais ativos, oferecendo participação nas reações químicas, conduzindo a ativação de componentes fluidos em suas superfícies, com geração de diferentes produtos. Estes, com um ou mais tipos de sítios ativos superficiais podem promover mais de uma reação funcional. Devido a estes tipos de sítios diferentes, compostos distintos podem ser adsorvidos, provocando reações intermediárias com funcionalidades diferentes (SHIMAZU, 2002).

A preparação dos catalisadores envolve fenômenos físicos e químicos que dependem de uma série de variáveis participantes do processo, desde a matéria-prima até a confecção final, incluindo o seu uso no reator catalítico (FERNANDES 2001).

Rutênio suportado e catalisadores de Raney são os mais utilizados na produção de polióis. Rutênio suportado apresenta uma atividade catalítica muito elevada, apresentando a desvantagem do alto custo e de provocar reações de isomerização, decomposição e polimerização de açúcares. Catalisadores de Raney apresentam, em

geral, baixa atividade catalítica e alta deterioração, assumindo grande parte do custo do processo. Quando utilizado na forma pulverizada em reatores em batelada torna-se necessário uma etapa de separação do catalisador que apresenta alto custo, além de outra etapa de desmineralização do produto da hidrogenação (SHIMAZU et al., 2002). Os catalisadores de níquel vêm sendo investigados a longas décadas nas reações de hidrogenação, devido ao seu baixo custo comparado a outros catalisadores, bem com boa atividade (FERNANDES 2001).

De um modo geral, dentre uma grande variedade de materiais disponíveis para utilização como suporte catalítico, três têm sido utilizados industrialmente com mais frequência: a sílica, a alumina e o carvão ativado. Este último é constituído pelo empilhamento aleatório de camadas planas de átomos de carbono em arranjos hexagonais, ou planos basais (FERNANDES, 2001).

### **1.5- Hidrogenação catalítica da lactose**

Embora possa ser efetuada utilizando  $\text{NaBH}_4$  (borohidreto de sódio), a redução da lactose é atualmente realizada através de hidrogenação catalítica num processo trifásico, envolvendo hidrogênio sob alta pressão, temperaturas entre  $100^\circ\text{C}$  e  $140^\circ\text{C}$  e catalisador de níquel de Raney. Duas reações paralelas podem concorrer com a hidrogenação. A hidrólise produzindo glicose e galactose a qual ocorre sob uma larga faixa de temperaturas e a epimerização produzindo lactulose, o isômero da lactose, que ocorre apenas em temperaturas acima de  $130^\circ\text{C}$  sob altas pressões. Os produtos da hidrólise e isomerização são também hidrogenados durante o processo produzindo sorbitol, dulcitol e lactulitol respectivamente. A figura 1 representa o sistema reacional

envolvendo as reações de hidrogenação, hidrólise e epimerização (COLLED et al., 1993).

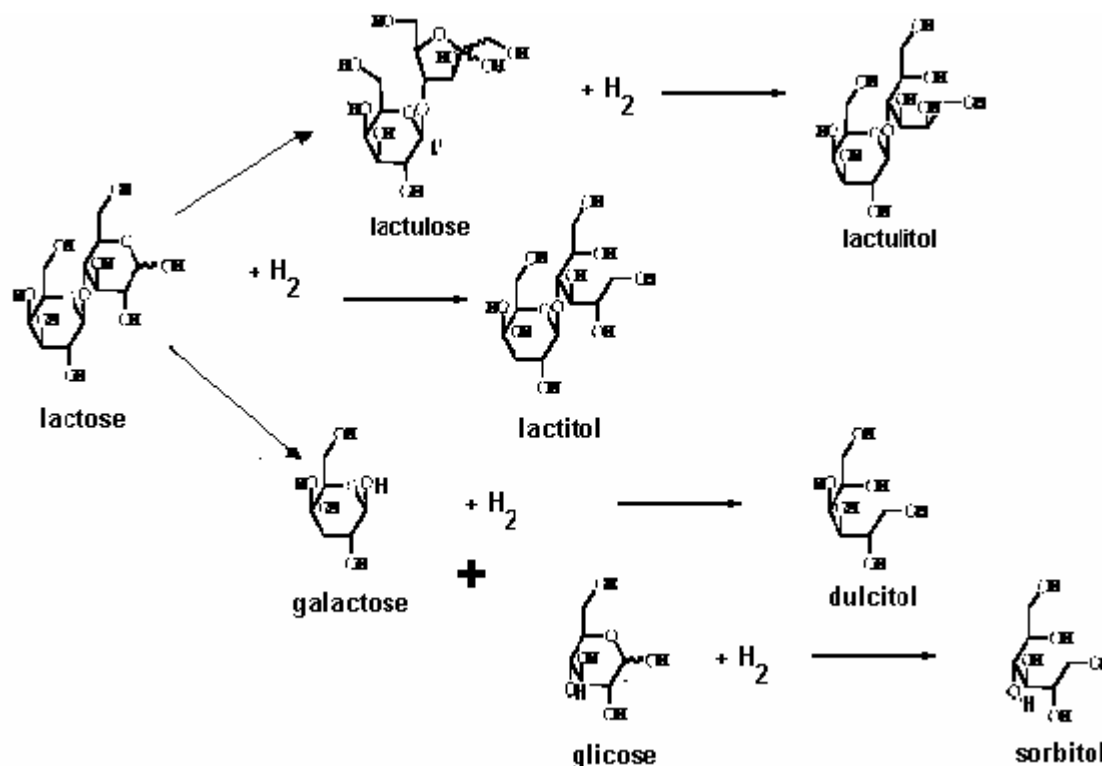


FIGURA 1 – Redução catalítica da lactose por hidrogenação catalítica.

ABDEL-AKHER et al. (1951) realizaram hidrogenação da lactose em solução aquosa, utilizando borohidreto de sódio como agente redutor à temperatura ambiente durante duas horas. Houve produção de lactitol dificultada por ocorrências de cristalizações durante o processo, influenciada pela formação de ácido bórico. Além disso, foi observado que a taxa de consumo da lactose é diretamente proporcional a quantidade de borohidreto de sódio adicionada.

HAYASHIBARA (1971, 1976) reduziu soluções de 30% em peso de lactose, variando a pressão de hidrogênio de 50 atm a 100 atm a uma temperatura de 130°C, encontrando, aproximadamente, 100% de conversão, observando portanto, ausência das reações de epimerização e hidrólise.

SAIJONMAA et al. (1978) efetuaram a reação de hidrogenação da lactose utilizando borohidreto de sódio e através de processo catalítico heterogêneo. No primeiro caso foi utilizado o método de SCHOLNICK et al. (1975) segundo o qual 0,165 mol de borohidreto de sódio foram adicionados a 0,15 mol sob agitação a 7°C durante 2 horas sendo o boro removido como metil borato volátil a baixa pressão. Em concordância com os resultados obtidos por ABDEL-AKHER et al. (1951), a taxa de reação aumentou com a quantidade de borohidreto de sódio, necessitando de duas horas para se conseguir cerca de 100% de conversão. Observou-se a ocorrência de cinética de primeira ordem em relação à lactose. Utilizando níquel de Raney como catalisador, a hidrogenação catalítica foi efetuada estudando-se a influência da temperatura e tempo da reação a 8825 kPa. Determinou-se como temperatura ótima, 100°C, obtendo-se uma conversão de 97% em relação à lactose. Ocorrência de reação de hidrólise se deu a partir de 120°C. A reação foi determinada como sendo de primeira ordem com relação à concentração de lactose, sendo necessários 6 horas para que a reação fosse completada.

SAIJONMAA et al. (1980) relata a ocorrência de reações de epimerização e hidrólise apenas em condições severas, superiores a 130°C e 90 atm. Nestas condições ocorreram também hidrogenação dos produtos da epimerização e hidrólise, produzindo lactulitol, dulcitol e sorbitol.

KOIVISTOINEU & HYVONEN (1980) determinaram que hidrogenação catalítica da lactose utilizando níquel de Raney foi satisfatória quando a solução de lactose era 30% em peso. Acima disso surgem problemas de viscosidade devido a menor eficiência na agitação, causando queda na produção do hidrogenado. O aumento da temperatura e da pressão, que poderiam amenizar este problema, deslocam o sistema para reações de epimerização, 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 cuja composição está apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 – Composição química do soro permeado (GUIDINI et al., 1983).

<i>Componente</i>	<i>% em peso</i>
Lactose	30,0
Proteína	0,78
Gordura	0,06
Cinzas	3,0

Foi observado que condições ótimas de processo ocorreram a 120°C, 98,7 atm, 30% em peso de lactose, razão entre o percentual em peso de lactose e catalisador de 3,7; pH 7 e tempo de reação de 5 horas que aplicadas ao soro permeado resultaram em produtos da hidrólise e epimerização, havendo baixa produção de polióis (Tabela 2).

TABELA 2 -Percentual de produtos formados na hidrogenação do soro (GUIDINI et al., 1983).

<i>Produto</i>	<i>%</i>
Monossacarídeos	5,9
Lactulose	11,7
Lactose	40,6
Produtos da redução	41,8

Após efetuar a remoção dos sais por troca iônica no soro permeado, GUIDINI et al. (1983) conduziram a conversão total da lactose em lactitol nas condições ótimas do processo. Constataram também a influência do catalisador na hidrólise da lactose,

submetendo a solução aquosa às condições ótimas de operação sem a presença do hidrogênio e da fase catalítica, não obtendo os produtos de hidrólise e epimerização. Estudaram também a estabilidade térmica de uma solução aquosa de lactose a 30% em peso pH 7,0, pressão de vapor de acordo com a temperatura, na ausência de hidrogênio e catalisador, obtendo os produtos de hidrólise e epimerização apenas em temperatura acima de 100°C e 120°C respectivamente. Com base nesses estudos, torna-se possível efetuar um tratamento térmico sem haver perdas significativas no conteúdo global de lactose.

DARSOW (1992) patenteou um processo contínuo de hidrogenação de lactose e outros açúcares. Neste processo, uma solução aquosa a 40% em peso de lactose foi inserida a um reator à leito fixo à temperatura de 105°C, pressão de 148 atm, pH 6,5, utilizando um catalisador composto de níquel, preparado através da peletização de níquel em pó. O processo resultou em 99,4% de lactitol, 0,1% de dulcitol e sorbitol, havendo ausência da reação de epimerização. 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.

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 120°C, em pH 5,8 por um período de 4 horas de reação, solução aquosa de 42% em pó de soro permeado, 102 atm de pressão inicial de hidrogênio e razão entre o percentual em peso de soro permeado e catalisador de níquel de Raney de 3,7 foram as condições ótimas. A relação percentual em peso entre a lactose e o catalisador situou-se em torno de 3,0 pois o soro permeado apresentava a composição mostrada na Tabela 3.



TABELA 3 – Composição do soro permeado em pó (HU et al., 1996).

<i>Componente</i>	<i>% em peso</i>
Lactose	83,0
Proteínas	3,5
Gordura	0,2
Cinzas	8,5
Água	4,8

Seguindo o mesmo raciocínio observamos que a composição química do soro permeado em solução aquosa apresentava-se de acordo com a Tabela 4.

TABELA 4 – Composição do soro permeado em solução aquosa

<i>Componente</i>	<i>% em peso</i>
Lactose	35,0
Proteínas	1,5
Gordura	0,08
Cinzas	3,6

Nas condições ótimas de processo foi possível obter 85,2% de lactitol, 1,7% de lactulitol, 0,8% de sorbitol combinado com dulcitol, 12,3% de matéria não reativa constituindo-se de gordura, proteínas e sais. A boa produção de lactitol parece estar relacionada a maior quantidade de catalisador de níquel de Raney empregada comparado aos resultados obtidos por GUIDINI et al. (1983). A pressão variada entre 47,6 atm a 102 atm foi o parâmetro que menos influenciou a conversão do reagente, apresentando apenas um pequeno aumento na concentração em peso de lactitol de

72,5% para 79,3%. 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).

WILSON (2000) patenteou um processo de hidrogenação de xarope de lactose e glicose combinados, sendo 30% a concentração mínima em peso de lactose, produzindo xarope de lactitol. Em termos de matéria seca, o percentual de lactose aplicado estava entre 30% e 90%, pressões entre 29,6 atm e 59,2 atm, temperaturas entre 100°C e 150°C, mantendo o pH constante durante o processo, sempre abaixo de 9,0. Surpreendentemente, usando xarope de lactose foi possível a utilização de concentrações iniciais de lactose em peso acima de 30% e de sólidos totais até 50% sem haver aumento da viscosidade e prejuízo na produção de polióis como encontrado por KOIVISTOINEU & 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.

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 à leito fixo contendo o catalisador preparado, introduzindo-se a solução aquosa de lactose a 40% em peso a uma vazão de 1.6 L/h, durante 3 dias a 140°C, produzindo-se ao final da reação 99,2% 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.

## **CAPÍTULO 2 – MODELAGEM CINÉTICA**

## 2 – MODELAGEM CINÉTICA

A descrição do processo de hidrogenação catalítica de carboidratos solúveis sob operação em reator de leito de lama leva em conta os efeitos de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido e as interações fluido-sólido, representadas pelas etapas de adsorção e dessorção dos componentes gasoso e líquido com o catalisador e suas reações na superfície deste. Buscando-se estabelecer condições de funcionamento do processo de modo a se operar em regime cinético-químico, impõe-se eliminação dos efeitos de transferência de massa, mantendo-se como limitantes as interações fluido-sólido na superfície do catalisador.

Os fenômenos decorrentes da operação em um reator de leito de lama, tendo em vista a hidrogenação catalítica de soluções aquosas de lactose, convergem para a eliminação dos efeitos de transferência de massa. Deste modo é possível recorrer à abordagem cinética segundo o tratamento de Langmuir Hinshelwood. Equações cinéticas descrevem uma seqüência de etapas reacionais: adsorção, reação na superfície e dessorção, representadas por equações de velocidade. Admite-se ocorrência de rápidos equilíbrios de adsorção e dessorção, considerando a etapa de reação catalítica como limitante para o processo.

Tomando como base os mecanismos de transformação da sacarose em presença do catalisador de níquel propostos por MARANHÃO (2001), envolvendo hidrólise e hidrogenação, descreve-se a transformação da lactose nas Figuras 2 e 3.

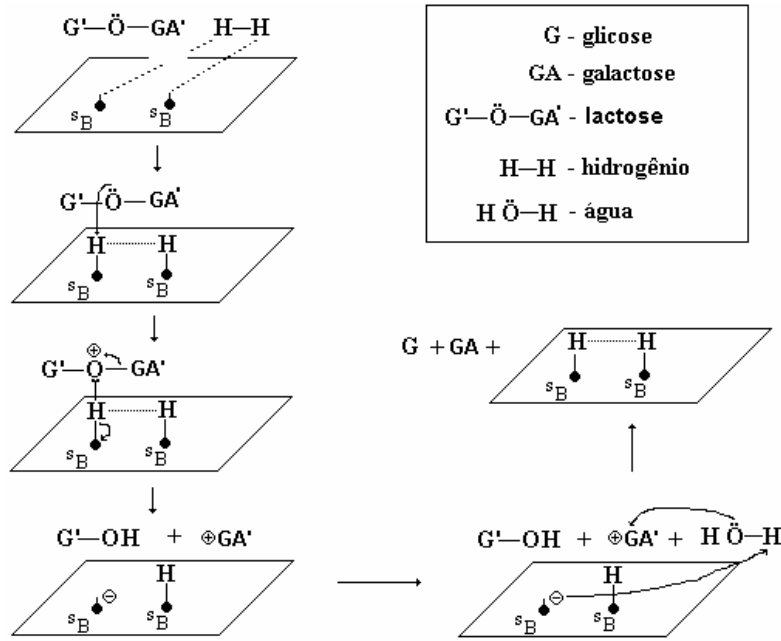


FIGURA 2 – Mecanismo heterogêneo de hidrólise da lactose em solução aquosa pH 5,8.

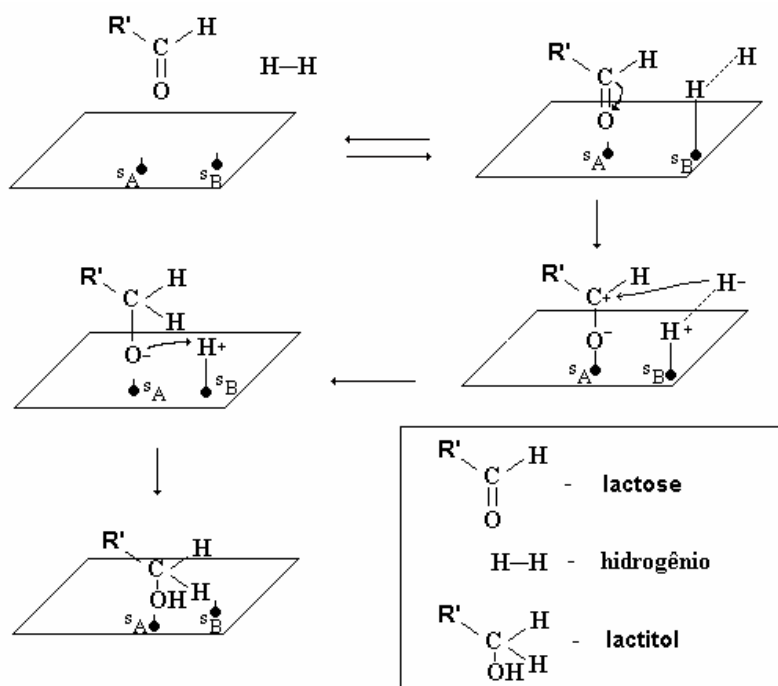


FIGURA 3 – Mecanismo heterogêneo de hidrogenação da lactose em solução aquosa pH 5,8.

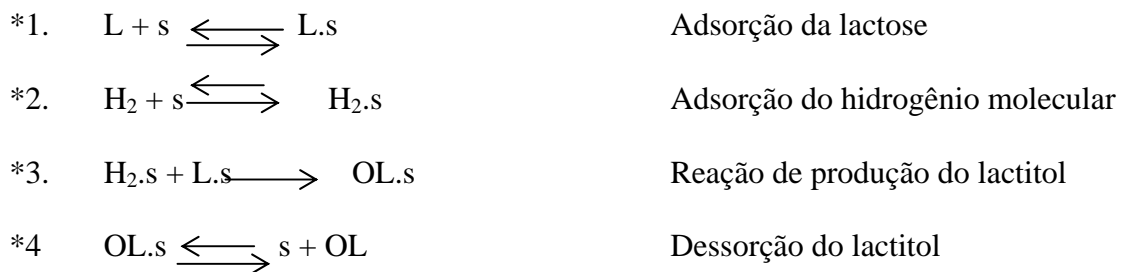
A partir destes mecanismos são assumidas as seguintes hipóteses e consideradas as bases do tratamento de Langmuir Hinshelwood para a elaboração de um modelo cinético que descreva as etapas do mecanismo reacional da reação de hidrogenação da lactose em batelada:

- 1 – Ocorre hidrogenação da lactose via interação desta com o hidrogênio, admitindo-se que estes dois reagentes ocupem sítios distintos na superfície do catalisador;
- 2 – Ocorre hidrólise da lactose na fase líquida através da interação desta com o hidrogênio adsorvido;
- 3 - os sítios ativos da superfície do catalisador possuem a mesma capacidade de adsorção;
- 4 - a adsorção ocorre sobre uma única camada molecular na superfície do catalisador;
- 5 - estabelece-se um equilíbrio dinâmico de adsorção das moléculas sobre a superfície catalítica;
- 6 - não ocorre hidrogenação dos produtos da hidrólise;
- 7 - a reação paralela de isomerização não ocorre diante das condições assumidas;

8 - após a reação, o lactitol é dissolvido na fase líquida, de modo que a adsorção do reagente se processa de maneira mais lenta que a dessorção do produto, sendo aquela, determinante da cinética do processo catalítico.

### 2.1- Modelagem cinética da hidrogenação catalítica trifásica da lactose

Representando as hipóteses descritas para a hidrogenação da lactose, o processo é detalhado segundo o seguinte mecanismo de reação:



$H_2$ ,  $L$  e  $OL$  representam respectivamente as espécies hidrogênio, lactose, lactitol, e  $s$  o catalisador. Para as três etapas são formuladas taxas de adsorção/dessorção e reação como segue:

Etapa \*1:

$$r_1^* = k_1^* C_L (1 - q_L) - k_{-1}^* q_L \quad (1)$$

Etapa \*2:

$$r_2^* = k_2^* C_{H_2} (1 - q_{H_2}) - k_{-2}^* q_{H_2} \quad (2)$$



Etapa \*3:

$$r_3^* = k_3^* q_L q_{H_2} \quad (3)$$

Etapa \*4:

$$r_4^* = k_4^* q_{OL} - k_{-4} C_{OL} (1 - q_{OL} - q_L - q_{H_2}) \quad (4)$$

As equações de 1 a 4 correspondem a um desenvolvimento do tipo Langmuir-Hinshelwood.  $k_1^*$ ,  $k_{-1}^*$ ,  $k_2^*$ ,  $k_{-2}^*$ ,  $k_3^*$ ,  $k_4^*$  e  $k_{-4}^*$  são as constantes de velocidade e  $\theta_L$ ,  $\theta_{H_2}$ ,  $\theta_{OL}$  são respectivamente as frações de sítios ativos ocupados pelos diversos componentes. No equilíbrio, as seguintes relações são válidas para as constantes de equilíbrio de adsorção:  $K_L = k_1^*/k_{-1}^*$ ,  $K_{H_2} = k_2^*/k_{-2}^*$ ,  $K_{OL} = k_4^*/k_{-4}^*$ .

Combinando as equações de 1 a 4 obtém-se a expressão para a taxa de produção do lactitol ( $r_{OL}$ ):

$$r_{OL} = \frac{k_3^* K_{H_2} K_L C_{H_2} C_L}{(1 + K_{H_2} C_{H_2}) \cdot (1 + K_L C_L)} \quad (5)$$

Mantida pressão constante da fase gasosa sobre a fase líquida admitem-se constantes os termos dependentes da concentração do hidrogênio, de modo que a equação 5 transforma-se em:

$$r_{OL} = \frac{k_3^* K_2^0 C_L}{1 + K_L C_L} \quad (6)$$

em que,

$$K_2^0 = \frac{K_{H_2} C_{H_2} K_L}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (7)$$

## 2.2 – Modelagem cinética da hidrólise catalítica trifásica da lactose

Durante a reação de hidrogenação da lactose, constata-se que a reação de hidrólise está presente de forma considerável, estabelecendo-se como reação paralela, sendo desta forma considerada no sistema reacional. A Figura 4 representa o processo, tendo-se lactose, lactitol e monossacarídeos identificados respectivamente por **L**, **OL** e **M**.

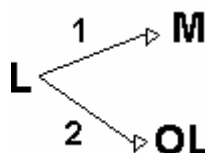
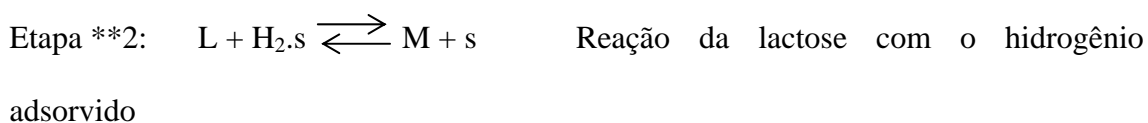
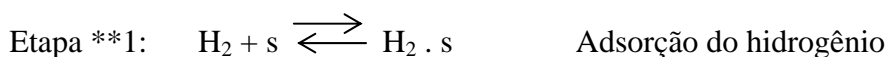


FIGURA 4 – Esquema de hidrogenação e hidrólise da lactose

Segundo o tratamento de Langmuir-Hinshelwood a hidrólise da lactose (Figura 3) produzindo os monossacarídeos galactose e glicose ocorre seguindo as etapas assim descritas:



Para as duas etapas são formuladas as correspondentes taxas de reação:

$$r_1^{**} = k_1^{**} C_{H_2} (1 - q_{H_2}) - k_{-1} q_{H_2} \quad (8)$$

$$r_2^{**} = k_2^{**} q_{H_2} C_L \quad (9)$$

Estabelecido o equilíbrio de adsorção do hidrogênio, resulta para a taxa de produção de monossacarídeos (Etapa \*\*2) a seguinte expressão:

$$r_M = \frac{k_2^{**} K_{H_2} C_{H_2} C_L}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (10)$$

A manutenção do hidrogênio dissolvido na fase líquida pela pressão constante exercida pela fase gasosa permite escrever a equação acima na seguinte forma:

$$r_M = k_1^o C_L \quad (11)$$

na qual,

$$k_1^o = \frac{k_2^{**} K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (12)$$

### 2.3 – Modelagem e avaliação cinética em reator de leito de lama

A descrição do comportamento cinético experimental em reator de leito de lama é realizado com base nas evoluções das concentrações dos componentes da fase líquida (lactose, lactitol, glicose e galactose).

Pressupõe-se que ocorrem efeitos de transferência de massa, os quais são representados pelos fluxos de massa do hidrogênio nas interfaces gás-líquido ( $N_{H_2G}, N_{H_2L}$ ) e líquido-sólido ( $N_{H_2S}$ ), assim expressos:

$$N_{H_2G} = k_{H_2G} a_{GL} (P_{H_2} - P_{H_2I}) \quad (13)$$

$$N_{H_2L} = k_{H_2L} a_{GL} (C_{H_2I} - C_{H_2L}) \quad (14)$$

$$N_{H_2S} = k_{H_2S} a_{LS} (C_{H_2L} - C_{H_2S}) \quad (15)$$

Nas quais  $k_{H_2G}$ ,  $k_{H_2L}$  e  $k_{H_2S}$  são os coeficientes de transferência de massa;  $a_{GL}$  e  $a_{LS}$  são áreas interfaciais gás-líquido e líquido-sólido, respectivamente. As concentrações nos diferentes níveis são  $P_{H_2}$ ,  $P_{H_2I}$ ,  $C_{H_2I}$ ,  $C_{H_2L}$ ,  $C_{H_2S}$ , respectivamente as pressões parciais no seio do gás e na interface gás-líquido; as concentrações na interface gás-líquido, no seio do líquido e na interface com o sólido.

Estes fluxos indicam a transferência de massa do reagente  $H_2$ , ocorrendo em etapas consecutivas e encadeadas com o consumo do gás através da reação com o sacarídeo lactose, segundo a taxa de reação prevista anteriormente, para o consumo da lactose teremos:

$$r_{H_2} = \left( k_1^o + \frac{k_3^* K_2^o}{1 + K_L C_L} \right) \left( \frac{K_{H_2} C_{H_2 S}}{1 + K_{H_2} C_{H_2 S}} \right) C_L \quad (16)$$

Em regime estacionário de transferência de massa, considerando estabelecimento de equilíbrio de solubilidade gás-líquido ( $P_{H_2 l} = H C_{H_2 l}$ ), os fluxos das equações 13, 14 e 15 são igualados a equação 16. Considera-se que o funcionamento do catalisador seja em regime químico, admitindo como etapas controladoras, as interações na superfície do catalisador, tendo em vista o vigoroso borbulhamento de hidrogênio, a alta velocidade de rotação do agitador mecânico e o uso do catalisador pulverizado, considerando que estes efeitos eliminam as resistências às transferências de massa externa e interna. Com base nestas considerações e tendo-se ( $r_{H_2 ap} = r_{Lap}$ ), obtém-se:

$$r_{H_2 ap} = r_{cat} \frac{P_{H_2}}{H} \left( k_1^o + \frac{k_3^* K_2^o}{1 + K_L C_L} \right) C_L \quad (17)$$

sendo  $r_{Lap}$  (mol/m<sup>3</sup>.s) a velocidade aparente de consumo da lactose e H a constante de Henry do hidrogênio na solução aquosa do sacarídeo.

Tendo em vista a representação da avaliação cinética experimental realizada no reator de leito de lama elabora-se um balanço de massa para o reagente lactose (L), assim expresso:

$$- r_{Lap} \cdot m_{cat} = V_L \frac{dC_L}{dt} \quad (18)$$

O balanço estabelecido transforma-se na equação diferencial abaixo, após a introdução da equação (17), relacionada ao consumo de lactose.

$$-\frac{dC_L}{dt} = \left( k_1 + \frac{k_3^* K_2}{1 + K_L C_L} \right) C_L \quad (19)$$

na qual,

$$k_1 = \frac{m_{cat} P_{H_2}}{V_L} \cdot \frac{k_1^o}{H} \quad e \quad K_2 = \frac{m_{cat} P_{H_2}}{V_L} \cdot \frac{K_2^o}{H} \quad (20)$$

De modo análogo, considerando que o consumo de hidrogênio relaciona-se à produção de lactitol ( $r_{OL}$ ) e à produção de monossacarídeos ( $r_M$ ), formulam-se os balanços de massa para os citados produtos expressos pelas equações seguintes:

$$r_{OL} \cdot m_{cat} = V_L \frac{dC_{OL}}{dt} \quad (21)$$

$$r_M \cdot m_{cat} = V_L \frac{dC_M}{dt} \quad (22)$$

Relacionando os efeitos de transferência de massa do hidrogênio às produções de lactitol (equação 6) e de monossacarídeos (equação 11) segundo as taxas de reação na superfície do catalisador escrevem-se as taxas de reação aparentes:

$$r_{OL\ ap} = r_{cat} \frac{P_{H_2}}{H} \left( \frac{k_3^* K_2^o C_L}{1 + K_L C_L} \right) \quad (23)$$

$$r_{M\ ap} = r_{cat} \frac{P_{H_2}}{H} k_1^o C_L \quad (24)$$

As equações diferenciais 21 e 22 tornam-se então em:

$$\frac{dC_{OL}}{dt} = \frac{k_3 K_2 C_L}{1 + K_L C_L} \quad (25)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_L \quad (26)$$

nas quais,

$$K_2 = \frac{m_{cat} P_{H_2}}{V_L} \cdot \frac{K_2^0}{H}, \quad k_1 = \frac{m_{cat} P_{H_2}}{V_L} \cdot \frac{k_1^0}{H} \quad e \quad k_3 = k_3^* \frac{P_{H_2}}{H} \cdot \frac{m_{Cat}}{V_L} \quad (27)$$

As equações 19, 25 e 26 formam o sistema de equações diferenciais cujas soluções, sujeitas às condições iniciais:  $t=0$ ;  $C_L=C_{L0}$ ,  $C_{OL}=0$ ,  $C_M=0$ , descrevem a evolução cinética da operação no reator de leito de lama.

O ajuste dos resultados das reações de hidrogenação da lactose através de otimização do modelo proposto foi realizado pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem associado ao método BOX de otimização (BOX, 1978), adotando recorrência seqüenciada com minimização da função objetivo (Equação 28), fornecendo os valores finais dos parâmetros cinéticos (k) para as condições de estudadas.

$$Fob = \sum (C_{cal} - C_{exp})^2 \quad (28)$$

## **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

O processamento da reação de hidrogenação da lactose do soro requer o conhecimento dessa matéria-prima, realizado através de análises físico-químicas e microbiológicas, remoção dos interferentes, utilização de catalisador adequado e a otimização das variáveis do processo. Foi possível reunir informações importantes para a identificação dos pontos críticos do processo, abrindo margens para estudos de extrapolação, no sentido de valorizar este subproduto da indústria de laticínios.

#### **3.1 –A coleta do Soro de Queijo**

Proveniente da fabricação do queijo coalho, o soro foi coletado em recipientes esterilizados em laticínio situado na cidade de Limoeiro/PE, transportado ao laboratório em caixas de material isolante contendo gelo e em seguida encaminhado imediatamente ao laboratório para análises físico-químicas e microbiológicas.

#### **3.2 – A caracterização do soro de queijo**

Visando conhecer a matéria-prima do processo do ponto de vista microbiológico e físico-químico, foram realizadas análises com a finalidade de determinar as condições higiênicas e composição química do soro utilizado nesta pesquisa.

##### **3.2.1 – Análises microbiológicas do soro de queijo**

As análises microbiológicas envolvem as etapas de preparação de meios de cultura, vidrarias estéreis, inoculação e incubação que foram realizados de acordo com as normas práticas utilizadas no laboratório de microbiologia do DEQ/UFPE.



Foram realizadas as seguintes análises microbiológicas: determinação do Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais e fecais; Contagem Padrão de Bactérias Aeróbias Mesófilas e pesquisa de *Pseudomonas aeruginosa*.

#### 3.2.1.1 - Preparo das amostras

Alíquotas de 25mL de amostras de soro foram transferidas, assepticamente, para Erlenmeyer contendo 225mL de água peptonada (0,1%) e homogeneizou-se por cerca de 2 minutos, obtendo-se desta maneira a diluição inicial  $10^{-1}$ . A partir desta, foram preparadas diluições decimais sucessivas no mesmo diluente ( $10^{-2}$  e  $10^{-3}$ ) (SILVA et al., 1997).

#### 3.2.1.2 - Determinação do Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais e fecais.

Com a finalidade da quantificação do NMP de coliformes fecais foi utilizada a técnica dos tubos múltiplos, com três séries de três tubos em cada diluição ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$ ). Empregou-se como meio presuntivo o caldo lauril sulfato triptose com incubação a  $35^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  durante 48 horas. Após leitura, os tubos positivos, foram repicados para caldo verde brilhante e caldo EC, para prova confirmativa (SILVA et al., 1997).

Os tubos de caldo verde brilhante lactose bile, foram incubados a  $35^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  por 48 horas e para o caldo EC incubou-se a  $44,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  durante 2 horas em banho-maria. A determinação do NMP, de coliformes totais e fecais, foi feita com auxílio da tabela de Hoskins.

#### 3.2.1.3 - Ensaio completo ou diferencial

Partindo-se de tubos positivos do ensaio confirmativo em verde brilhante e EC, transferiu-se uma alçada da cultura para placas de Petri contendo o meio Agar Eosina

Azul de Metileno (EMB), fazendo estrias por esgotamento na superfície do meio. Em seguida, incubou-se a 35°C por 24 horas. Transcorrido este tempo, verificou-se o crescimento de colônias com características de *Escherichia coli* e repicou-se para tubos contendo o meio agar nutritivo (AN), inclinado, efetuando a incubação por 24 horas a 35°C.

#### 3.2.1.4 - Contagem padrão de bactérias aeróbias mesófilas

Foram preparadas diluições sucessivas, conforme descrito no item 4.3.1.1 e em seguida, pipetou-se alíquotas de 1mL de cada diluição para placas de Petri esterilizadas. Adicionou-se a cada placa 15 mL de ágar padrão para contagem, previamente fundido e resfriado à temperatura de 45°C. Após homogeneização e solidificação do meio, incubou-se as placas em posição invertida a 35°C, por um período de 48 horas (SIQUEIRA, 1995).

#### 3.2.1.5 - Pesquisa de *Pseudomonas aeruginosa*.

Foram inoculados 5 tubos, contendo cada um 10 mL do meio enriquecido com asparagina, com 10mL da diluição  $10^{-1}$ , sendo em seguida incubados a 35°C durante 48 horas. Após o período de incubação os tubos positivos foram confirmados em meios de acetamida e estimou-se o NMP (PALHA et al, 2003).

### 3.2.2 - Análises físico-químicas

Para efeito de caracterização da composição físico-química do soro de queijo, foram realizadas análises de umidade, substâncias voláteis, cinzas, proteínas, lipídios e carboidratos, seguindo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, realizados no Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos, Departamento de Nutrição da

UFPE. Outros parâmetros como pH, condutividade elétrica e teor de lactose foram determinados no laboratório de processos catalíticos do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

### **3.3 - Tratamento Térmico do Soro de Queijo.**

Seguindo o mesmo princípio de fabricação do queijo ricota, o soro de queijo doce recém coletado, teve o seu pH ajustado em 6,5, quando necessário, sendo então aquecido a uma taxa de temperatura de 2°C/min sob agitação de 200 rpm, num reator de vidro aberto encamisado, até atingir 90°C. A seguir, ajustou-se o pH do soro a 4,5 utilizando ácido acético, interrompendo-se a agitação aguardando-se a agregação das proteínas enquanto a temperatura era decrescida espontaneamente até 40°C (PATEL & OUSLEY, 1972). Realizou-se a filtração e o filtrado foi reservado para a reação de hidrogenação da lactose, sendo retirada uma alíquota para dosagem do teor de lactose, permitindo a avaliação quanto à ocorrência da reação de hidrólise. Uma outra alíquota foi retirada para a determinação do teor de proteínas presente, possibilitando a avaliação da eficiência do processo. A Figura 5 ilustra o processo de tratamento térmico do soro de queijo.



FIGURA 5 – Reator de vidro encamisado, agitador mecânico e equipamento de banho termostático utilizados no tratamento térmico do soro de queijo bruto.

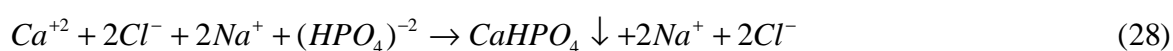
### 3.4 - Adsorção das proteínas do soro de queijo

Tendo como objetivo complementar a remoção das proteínas do soro de queijo, foram efetuados experimentos utilizando hidroxiapatita recém preparada e carvão ativado em contato com o soro de queijo após tratamento térmico em agitação com bastão magnético.

#### 3.4.1 – Preparação da hidroxiapatita

A hidroxiapatita foi preparada tomando-se 500 mL de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,5 M e 500 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,5M os quais foram inseridos a uma taxa igual a 250 mL/h em um béquer de 2000 mL sob agitação de 210 rpm, contendo 50 mL de NaCl 1M. O precipitado

formado foi filtrado e lavado três vezes com água destilada, cada vez com 1 litro, sendo posteriormente devolvido ao béquer com ajuda de 1L de água. Em seguida, adicionaram-se 25 mL de solução de hidróxido de sódio a 40% e o sistema foi aquecido até a ebulição sob agitação de 100 rpm, mantendo-se assim por 1 hora. O aquecimento e a agitação foram interrompidos deixando-se todo o material decantar no fundo do béquer, sendo posteriormente lavado duas vezes com água destilada. A hidroxapatita recém preparada foi estocada em ambiente refrigerado adicionando a 500 mL de tampão fosfato 0,01M pH 6,8 (ROSSANO, 2001). As Equações 28 e 29 representam as reações envolvidas durante a preparação da hidroxapatita.



#### 3.4.2- Adsorção da proteína com hidroxapatita

Para a remoção de proteínas por adsorção com hidroxapatita, 250 mL de tampão fosfato pH 5, concentração 0,01 M, foram adicionados a 25 g de hidroxapatita contidos num balão de fundo chato em agitação, utilizando um bastão magnético durante uma hora, para equilibrar o adsorvente. O tampão foi retirado e 70 mL de soro após tratamento térmico pH 5,0 foram introduzidos ao balão de fundo chato contendo a hidroxapatita, permanecendo em agitação durante 24 horas. No dia seguinte, efetuou-se a filtração, reservando o filtrado para análises de proteínas (ROSSANO, 2001). A Figura 6 ilustra o processo de adsorção das proteínas utilizando hidroxapatita.



FIGURA 6 – Adsorção das proteínas do soro pós tratamento térmico utilizando hidroxiapatita como adsorvente.

#### 3.4.3 - Adsorção da proteína utilizando carvão ativado

Utilizou-se carvão ativado para a remoção de proteínas por adsorção tomando-se 700 mL de soro de queijo pós-tratamento térmico previamente ajustado em pH 5,8 e submetendo-se à agitação em balão de fundo chato de 1000 mL contendo agitador magnético em presença de 10% de carvão ativado durante 24 horas. A seguir o soro foi filtrado e reservado para a reação. Foram retiradas amostras para a determinação do teor de proteínas e lactose antes e após o tratamento adsorativo. A Figura 7 ilustra o processo de adsorção das proteínas utilizando carvão ativado.



FIGURA 7 – Adsorção das proteínas do soro pós tratamento térmico utilizando carvão ativado.

### 3.5 - Dessalinização do soro de queijo

A redução do teor de sais do soro de queijo foi realizada processando-se 600 mL de soro após tratamento térmico e adsorativo. Estes foram submetidos a agitação em balão de fundo chato de 1000 mL, utilizando bastão magnético, em presença de 100 mL de resina catiônica Lewatit S 1428, previamente ativada, durante 1 hora. Posteriormente, efetuou-se o mesmo tratamento utilizando a resina aniônica Lewatit S 3428, verificando a condutividade do soro de queijo. O processo foi repetido 5 vezes até a obtenção de condutividade constante. Após a remoção dos sais, o soro foi reservado para a reação nas condições ótimas do processo. Foram retiradas amostras para a determinação do teor de lactose antes e após a remoção de sais. A ativação da resina catiônica foi efetuada submetendo 100 ml de resina em presença de 400 mL de HCl a 5%, durante 1 hora sob agitação promovida por um bastão magnético. A seguir o ácido

foi removido e a resina lavada com 600 mL de água destilada. A ativação da resina aniônica foi realizada de maneira semelhante utilizando 400 ml de NaOH a 3%.

As Tabelas 5 e 6 apresentam as características da resina catiônica Lewatit S 1428 e aniônica Lewatit S 3428 fornecidas pela Bayer S.A.

TABELA 5 – Dados da resina catiônica Lewatit S 1428 fornecida pelo fabricante (Bayer S.A).

<i>Parâmetro</i>	<i>Descrição</i>
Regenerante	55 g de HCl/L de resina
Água de lavagem necessária	4 L de água/L de resina
pH de operação	0 a 14
Temperatura máxima de operação	120°C
Vazão de regeneração	4 L de regenerante/h
Tamanho do poro	0,4-1,25 mm
Capacidade total mínima	2 equivalentes/L de resina
Grupo funcional da resina	Ácido sulfônico



TABELA 6 – Dados da resina aniônica Lewatit S 3428 fornecida pelo fabricante (Bayer S.A.).

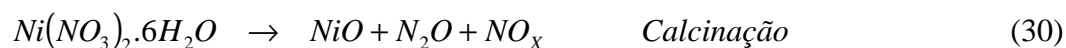
<i>Parâmetro</i>	<i>Descrição</i>
Regenerante	60 g de NaOH/L de resina
Água de lavagem necessária	6 L de água/L de resina
pH de operação	0 a 8
Temperatura máxima de operação	80°C
Vazão de regeneração	4 L de regenerante/h
Tamanho do poro	0,4-1,25 mm
Capacidade total mínima	1.7 equivalentes/L de resina
Grupo funcional da resina	Amina terciária

### 3.6 - Preparação do catalisador de Ni/C

O catalisador de níquel suportado em carvão ativado foi preparado promovendo-se a deposição do Ni por impregnação em carvão ativado, utilizando-se uma solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  numa concentração de 20% em massa do metal em relação à massa de carvão. O sistema foi submetido a agitação durante 72 horas. A seguir foi promovida a evaporação da fase aquosa em banho-maria acompanhado de uma secagem em estufa a 100°C durante 12 horas. O sistema foi calcinado a 500°C sob uma corrente de argônio de 100 cm<sup>3</sup>/min, durante 5 horas, ocorrendo a etapa de pré-aquecimento numa taxa de 3°C por minuto até atingir-se a temperatura de calcinação. Em seguida foi efetuada a ativação do catalisador, inicialmente realizando-se a etapa de pré-aquecimento de maneira semelhante à calcinação, numa vazão de 50 cm<sup>3</sup>/min até atingir 500°C. Na

seqüência, o hidrogênio foi colocado em linha na proporção de 1:1 em relação ao argônio, resultando numa vazão de 100 cm<sup>3</sup>/mim durante 2 horas (ALMEIDA, 2002).

As etapas térmicas de calcinação e redução do precursor impregnado ocorrem segundo as seguintes reações químicas:



O suporte utilizado foi o carvão ativado pulverizado (carbono 147) fornecido pela Carbomafra S. A. cujas características básicas encontram-se na tabela a seguir:

TABELA 7 – Informações sobre o carvão ativado fornecidas pela Carbomafra.

<i>Análise</i>	<i>Resultado</i>
Umidade	Max. 5%
Cinzas	Max. 4%
Granulometria	80% 325 mesh

### 3.7 - Reação de hidrogenação da lactose

O processamento catalítico da hidrogenação da lactose foi realizado com experimentos conduzidos em um reator trifásico PARR 3543 de leito de lama. Neste sistema processaram-se 500 mL da solução de lactose a 5% ou soro após pré-tratamento, em pH 5,8, alimentados no reator, contendo 7 g de catalisador, previamente ativado, sob diferentes condições de temperatura e pressão. Inicialmente fixou-se a pressão em 34 atm e variou-se a temperatura em 100°C, 120°C e 140°C. Em uma temperatura selecionada, a pressão foi variada de 20 atm, 34 atm e 64 atm. O processo foi operado durante 6 horas, sendo retirada uma amostra de 3 mL a cada 45 minutos

(SAIJONMAA, 1978). Aplicou-se uma relação mássica lactose/catalisador de Ni situada em 3,6. A contagem do tempo de reação foi iniciada quando a temperatura da reação foi atingida. Objetivando estudar o efeito da concentração de níquel do catalisador, reações foram conduzidas utilizando-se catalisadores de níquel suportado em carvão contendo teores mássicos de 20% e 15% do metal.

O reator PARR 3543, apresentado nas Figuras 8A e 8B, operou em batelada para as fases sólidas e líquida e de forma semi-contínua para a fase gasosa. Em sua operação, o hidrogênio foi introduzido através de uma válvula de entrada de gases no topo do reator mantendo-se a pressão do mesmo constante com a ajuda de um transdutor e uma válvula de amostragem. O sistema era aquecido eletricamente segundo um programador controlador de temperatura PID, cujos sensores indicadores eram termopares imersos no meio do reator. Ao ultrapassar a temperatura programada, a válvula solenóide era acionada inserindo água fria nas serpentinas.

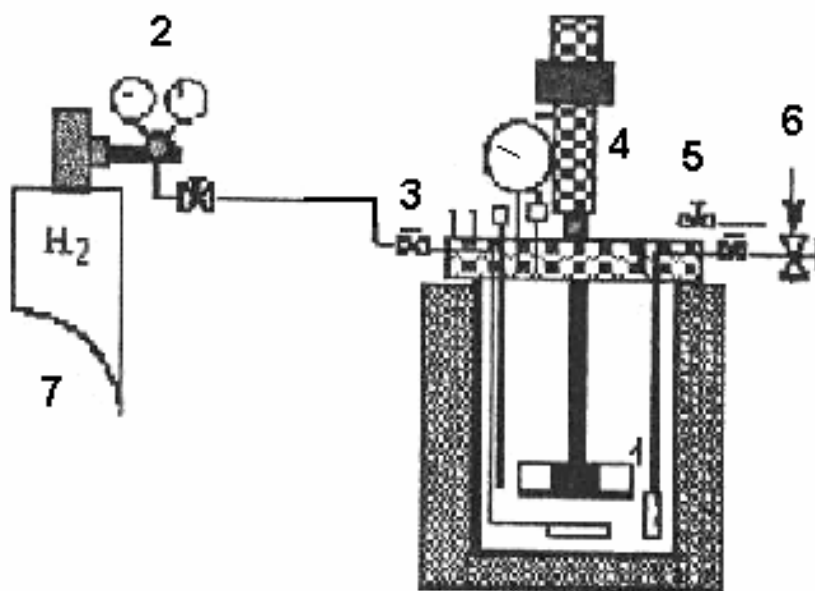


FIGURA 8A– Representação do reator trifásico PARR 3543 utilizado na hidrogenação da lactose, destacando os seguintes componentes: 1 - termopar, 2 - controladores de pressão, 3 - válvula de entrada de gases, 4 - agitador mecânico, 5 - válvula solenóide, 6 - válvula de amostragem, 7 - cilindro de hidrogênio.



FIGURA 8B – Reator trifásico PARR 3543 utilizado na hidrogenação da lactose

### 3.8 - Análises químicas

No monitoramento dos processos reacionais foram utilizadas técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) por detecção refratométrica, permitindo a quantificação dos reagentes e produtos provenientes das reações de hidrólise e hidrogenação. O método cromatográfico aplicado utilizou a coluna AMINEX HPX – 87P, adequada à separação de carboidratos, acoplada ao cromatógrafo CG-480C apresentado na Figura 9, tendo-se água deionizada filtrada e degaseificada como fase móvel, com fluxo de 0,8 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a  $85^{\circ}\text{C}\pm 1$ .



FIGURA 9 – Cromatógrafo CG-480 utilizado das análises de açúcares e lactitol.

As Figuras 10 e 11 apresentam cromatogramas característicos das reações de hidrogenação da lactose. Na Figura 10 os picos de 1 a 5 correspondem respectivamente à lactose, galactose, lactitol, dulcitol e sorbitol. Na Figura 11, o pico 1 corresponde à lactose e o pico 2 ao lactitol.

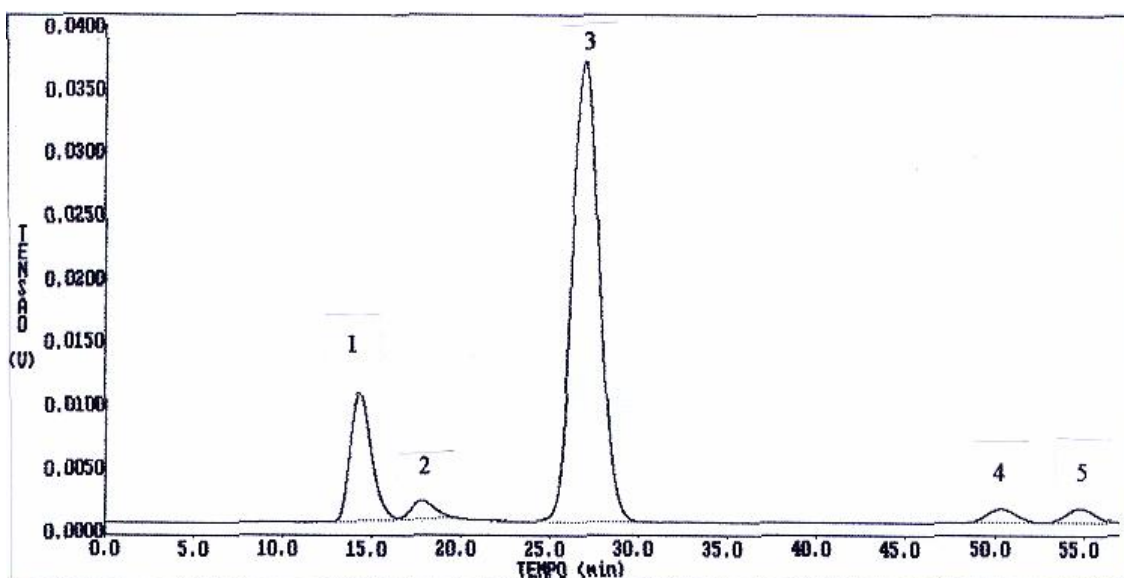


FIGURA 10 – Cromatograma característico da reação de hidrogenação da lactose. Condições: temperatura de 140°C, pressão total de 20 atm,  $m_{lactose} / m_{catalisador}$  3,6, 500 rpm e pH 5,8.

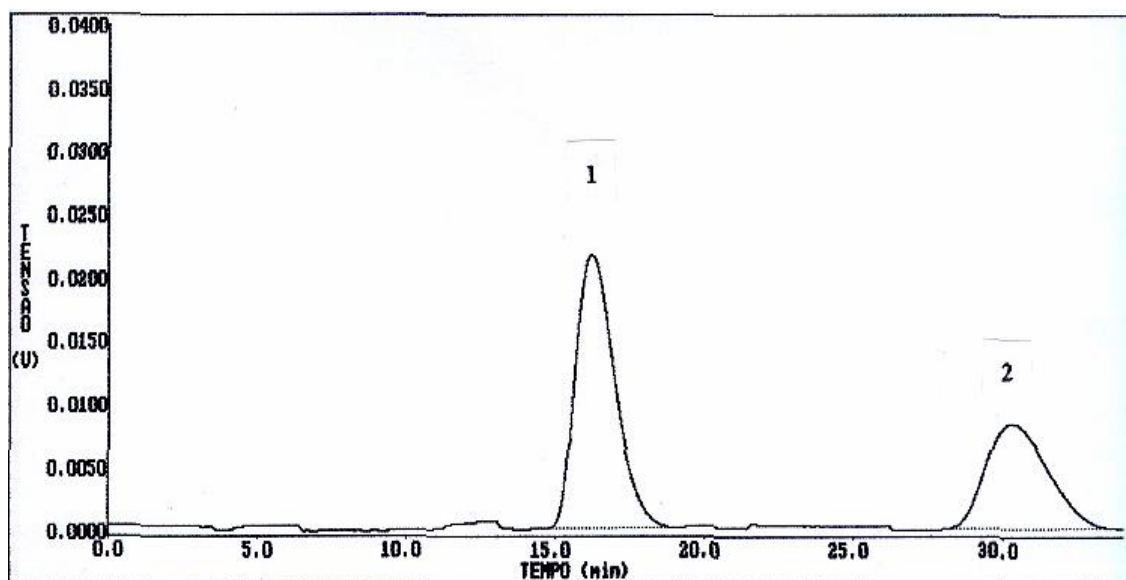


FIGURA 11 – Cromatograma característico da reação de hidrogenação da lactose do soro de queijo após desproteínização e desmineralização. Condições: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, 500 rpm e pH 5,8.

A determinação de proteínas antes e após os processos de remoção aplicados foi realizada no Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos, Departamento de Nutrição da UFPE.

### 3.9 – Caracterização dos catalisadores

Objetivando o conhecimento das características básicas dos catalisadores preparados, tendo em visto relacioná-los com os seus desempenhos nas reações processadas, possibilitando previsões de atividade, seletividade e estabilidade, métodos de caracterização utilizados foram selecionados e aplicados segundo as técnicas analíticas para os sólidos em forma de pó.

### 3.9.1 – Difração de Raio X

Utilizou-se o método do pó, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra na forma de pó compacto sobre um suporte, e a detecção dos raios difratados nos diferentes ângulos de incidência (FERNANDES, 2001).

O difratômetro de raio X é de marca Siemes, modelo D-5000 pertencente ao Departamento de Física da UFPE, apresentando radiação de Cu  $1,5406 \text{ \AA}$  do tipo  $K\alpha$ , tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, varrendo um ângulo de  $2\theta$ .

### 3.9.2 – Absorção Atômica

Durante as etapas de impregnação, secagem e calcinação, na preparação de catalisadores, sempre ocorrem perdas do metal que se deseja depositar na superfície sendo importante quantificar o teor de níquel existente. Durante a reação, o níquel reduzido na superfície do catalisador pode difundir para o seio do líquido, sendo um importante parâmetro na avaliação da estabilidade química do catalisador. Objetivando avaliar o processo de impregnação e a estabilidade química do catalisador, foi necessário efetuar uma digestão ácida do catalisador e do produto da reação em fase líquida visando a oxidação da matéria orgânica e do níquel para a forma iônica, deixando o analito adequado para ser quantificado pela técnica analítica de absorção atômica.

As análises foram realizadas no laboratório de combustíveis do Departamento de Engenharia Química utilizando o absorção atômica de marca Spectraa 220FS, usando a lâmpada de catodo oco de comprimento de onda 351,5 nm.

### 3.9.2.1 – Digestão ácida do catalisador de Ni(20%)/C.

Foram adicionados 50 mL de solução  $\text{HNO}_3$  1:1 a um béquer contendo 0,05 g de catalisador de níquel suportado em carvão e aquecidos em chapa a  $80^\circ\text{C}$  durante 2h. A seguir o sistema foi deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente, sendo então transferidos para balão de 100 mL após filtração. A digestão foi realizada em duplicata onde foi preparado, também um branco para avaliar a qualidade do ácido utilizado na digestão.

### 3.9.2.2 – Digestão ácida do produto da reação

Em um béquer de 250 mL foram adicionados 100 mL do produto da reação em fase aquosa, recebendo a seguir 35 mL de água régia. O sistema foi levado à ebulição sendo evaporado até atingir o volume de 10 mL. Em seguida foi resfriado e transferido para um balão de 50 mL.



## **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## **4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Na linha dos objetivos que visam o tratamento de efluentes sacarídicos como valorização, foram aplicados métodos de pré-tratamento do soro de queijo, técnicas de suas caracterização, operações para seu processamento e elaboração de modelos visando a descrição de seus comportamentos cinético-operacionais. Na seqüência estão apresentados os resultados concernentes e são discutidos seus detalhes e particularidades.

### **4.1 – Caracterização do soro de queijo**

O soro de leite é um sub-produto da indústria de queijos, de cor amarelo-esverdeada, obtido pela coagulação do leite. O seu sabor ligeiramente ácido ou doce e a sua composição dependem do tipo e do processo de fabricação do queijo, respectivamente (BEN-HASSAN & GHALY, 1994).

#### 4.1.1- Análise microbiológica do soro de queijo

O soro láctico pode conter três tipos de microrganismos: pertencentes à flora normal, baseada em organismos lácticos; microrganismos indesejáveis, que levam à degradação do produto e microrganismos patológicos (GUERRERO, 1989). Sua conservação por períodos mais prolongados pode ser obtida pela refrigeração, pasteurização ou adição de conservantes como o peróxido de hidrogênio, que tem ação bactericida e bacteriostática (VIEIRA, 1984).

A legislação Brasileira não inclui padrões para análises do soro de queijos, entretanto foram realizadas análises microbiológicas visando identificar a qualidade higiênico-sanitária do soro usado para obtenção do lactitol.

Os resultados obtidos demonstraram que o soro analisado apresenta altas concentrações de bactérias do grupo coliforme, com Número Mais Provável de coliforme por ml  $>2400$  (totais e fecais).

O ensaio completo diferencial confirmou a presença das bactérias *Escherichia coli* variedade 1 e *Enterobacter aerogenes* variedade 1.

A contagem padrão de bactérias aeróbias mesofílicas no soro foi de  $2,5 \times 10^4$  UFC/mL.

Embora a pesquisa da bactéria *Pseudomonas aeruginosas* não conste nas análises microbiológicas de alimentos, esta bactéria Gram negativa que comumente habita o solo, a água e a vegetação, causa várias doenças no homem, tais como infecções diversas na pele, trato respiratório, olhos, alguns episódios de diarreia entre outras, tendo sido comprovada a presença desta bactéria no soro analisado.

Os resultados demonstraram que deve estar havendo um problema de contaminação no laticínio, que pode indicar falhas no processo de pasteurização ou na higienização dos utensílios e pessoal envolvido no processo de fabricação dos queijos, comprometendo a qualidade do queijo e do soro. Para maior segurança, torna-se imprescindível uma etapa de pasteurização do soro ainda na indústria onde é gerado, evitando-se o crescimento de microrganismos indesejáveis e patógenos (TORRES, 1988).

#### 4.1.2 – Análises físico-químicas

A composição do soro pode variar em função do tipo de queijo o qual se originou, pelo tratamento térmico e outros processamentos efetuados. Os resultados das análises físico-químicas do soro utilizado neste trabalho encontram-se na Tabela 8.

TABELA 8 - Composição química do soro analisado comparado com a literatura (ABREU,1999).

<i>Parâmetros</i>	<i>Soro utilizado na pesquisa (g/100g)</i>	<i>Soro segundo a literatura (g/100g) (ABREU, 1999)</i>
Umidade	92,83	93,06
Cinzas	0,49	0,43
Proteínas	0,80	0,81
Lipídios	0,65	0,60
Carboidratos	5,28	5,04
Valor calórico	30,17	-
pH	6,5	6,6 a 5,8

Observamos uma boa aproximação entre as composições apresentadas mostrando que o soro encontra-se dentro dos padrões físico-químicos de qualidade. O pH obtido evidencia ser soro doce, ou seja, durante o processo de fabricação do queijo não houve fermentação da lactose em teores consideráveis. O teor de carboidratos apresentado deve-se à lactose presente, mostrando que trata-se de soro adequado ao processo de hidrogenação para produção de lactitol (JADOW, 1984).

#### **4.2 – Tratamento térmico do soro de queijo**

Os teores de proteínas obtidos antes e depois do tratamento foram respectivamente 0,84% e 0,44%, correspondendo à remoção de 48% das proteínas do soro de queijo, remanescendo aproximadamente 50% no soro destinado à reação. Esta remoção foi um pouco abaixo do esperado de acordo com CERBULIS & FARELL (1975) que determinaram a máxima remoção de proteínas por tratamento térmico entre 55%-65%, podendo ser otimizada baseando-se nas variáveis do processo. Análises cromatográficas antes e depois do tratamento térmico não revelaram os possíveis

produtos da hidrólise, glicose e galactose, mantendo-se praticamente inalterado o teor de lactose no soro de queijo. GUIDINI et al. (1983) estudaram a estabilidade térmica da lactose observando a ocorrência da hidrólise apenas a temperaturas acima de 100°C após 5 horas nessas condições. Os resultados obtidos confirmam a boa estabilidade térmica da lactose, colocando o tratamento térmico como um adequado meio de remover as proteínas objetivando a produção de lactitol.

#### 4.3 – Remoção das proteínas do soro de queijo por adsorção

Neste trecho serão apresentados os resultados obtidos para os dois testes: adsorção das proteínas utilizando carvão ativado e hidroxiapatita. O soro de queijo após adsorção com carvão ativo apresentou-se incolor e inodoro, havendo alteração no pH de 5,8, antes da adsorção, para 6,6 no final do processo. Após adsorção com hidroxiapatita, o soro de queijo ainda apresentava odor e cor característico, havendo alteração no pH de 5,8 para 9,0. A Tabela 9 apresenta o desempenho do carvão ativado e da hidroxiapatita no processo de adsorção de proteínas e lactose após tratamento térmico.

TABELA 9 – Resultados do processo de adsorção de proteínas e lactose utilizando hidroxiapatita e carvão ativado como adsorventes

Descrição do tratamento adsortivo	Conc. (g/100g) antes do tratamento		Conc. (g/100g) após tratamento		Percentual de remoção	
	Proteínas	Lactose	Proteínas	Lactose	Proteínas	Lactose
Soro bruto submetido a adsorção com hidroxiapatita	0,82	49,0	0,63	45,0	23	8,0
Soro pós tratamento térmico submetido a adsorção com hidroxiapatita	0,48	49,0	0,34	47,0	29,0	4,0
Soro pós tratamento térmico submetido a adsorção com carvão ativado	0,52	46,05	0,10	27,16	81,0	41

O percentual de remoção de proteínas do soro utilizando hidroxapatita foi baixo nas condições estudadas, evidenciando o fraco desempenho do adsorvente em leito de lama. Os trabalhos utilizando hidroxapatita se resumem à cromatografia em coluna, revelando dois efeitos para que haja sucesso na separação. O efeito cromatográfico frontal que consiste na dinâmica de saturação da coluna durante a alimentação da mistura e a competição pelos sítios da hidroxapatita (fase estacionária) onde as substâncias que se ligam fortemente à superfície empurram à frente as de fraca interação até que todos os componentes se localizem em zonas consecutivas de substâncias puras (VOGT, 1997). O baixo desempenho da hidroxapatita provavelmente está relacionado à ausência dos efeitos dinâmicos em coluna, podendo ser alvo de estudos mais profundos em outros trabalhos.

Determinações dos teores de proteínas antes e após o tratamento adsorativo com carvão ativado revelaram a remoção de 81% das proteínas que remanesciam após o tratamento térmico, deixando o soro com apenas 0,1%. Devido à ausência de referências a este respeito, foi utilizada uma quantidade de carvão ativado muito elevada (10% em massa), causando também remoção de lactose (41%).

#### **4.4 – Dessalinização do soro de queijo**

A desmineralização reduz principalmente o teor de cloreto de sódio e nitratos e pode ser feita de duas maneiras diferentes: eletrodialise e troca iônica, resultando em produtos ligeiramente diferentes. A troca iônica é relativamente não seletiva removendo íons monovalentes e divalentes enquanto a eletrodialise depende mais da mobilidade iônica sendo mais eficiente para remover os íons monovalentes. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos antes e após o processo de dessalinização do soro de queijo:

TABELA 10 – Resultados do processo de dessalinização do soro desproteínizado

<i>Parâmetro</i>	<i>Medida antes do processo</i>	<i>Medida após do processo</i>
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	9470	590
Conc. Lactose (g/L)	27,2	20,2

Observamos uma redução considerável na condutividade do soro desproteínizado, evidenciando a redução do conteúdo salino no soro de queijo. O processo de leito de lama foi repetido 5 vezes até a obtenção de condutividade constante, causando assim uma perda considerável de lactose que foi de 15% em relação ao teor de lactose no soro bruto (46,0 g/L). A perda de lactose pode ser minimizada efetuando a desmineralização em colunas contendo as resinas de troca iônica. As especificações das resinas catiônicas e aniônicas utilizadas no processo mencionam a possibilidade de remoção de matéria nitrogenada o que eliminaria a etapa de anterior de adsorção das proteínas por carvão ativado. Alternativamente, as etapas de adsorção com carvão ativado e dessalinização do soro de queijo podem ser combinadas de maneira adequada, visando diminuir os custos do processo. Além da remoção dos sais, GUIDINI et al. (1983) realizaram a remoção de substâncias nitrogenadas, vitaminas e cor do soro utilizando resinas catiônicas e aniônicas, através de procedimento semelhante ao realizado neste trabalho, objetivando a hidrogenação da lactose. Em seu trabalho não mencionam valores experimentais neste sentido.

#### **4.5 – Caracterização do Catalisador**

O catalisador de níquel suportado sobre carvão ativado preparado no laboratório foi caracterizado por espectrofotometria de absorção atômica e difração de raio-X.

##### **4.5.1- Difração de raio X**

A análise por difração de raios-X, aplicada na caracterização dos sólidos cumpre o importante papel de informar qualitativa e quantitativamente sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra do catalisador. Os difratogramas obtidos para o carvão ativado pulverizado carbono 147 e para o catalisador de níquel suportado em carvão ativado estão apresentados nas Figuras 12 e 13.

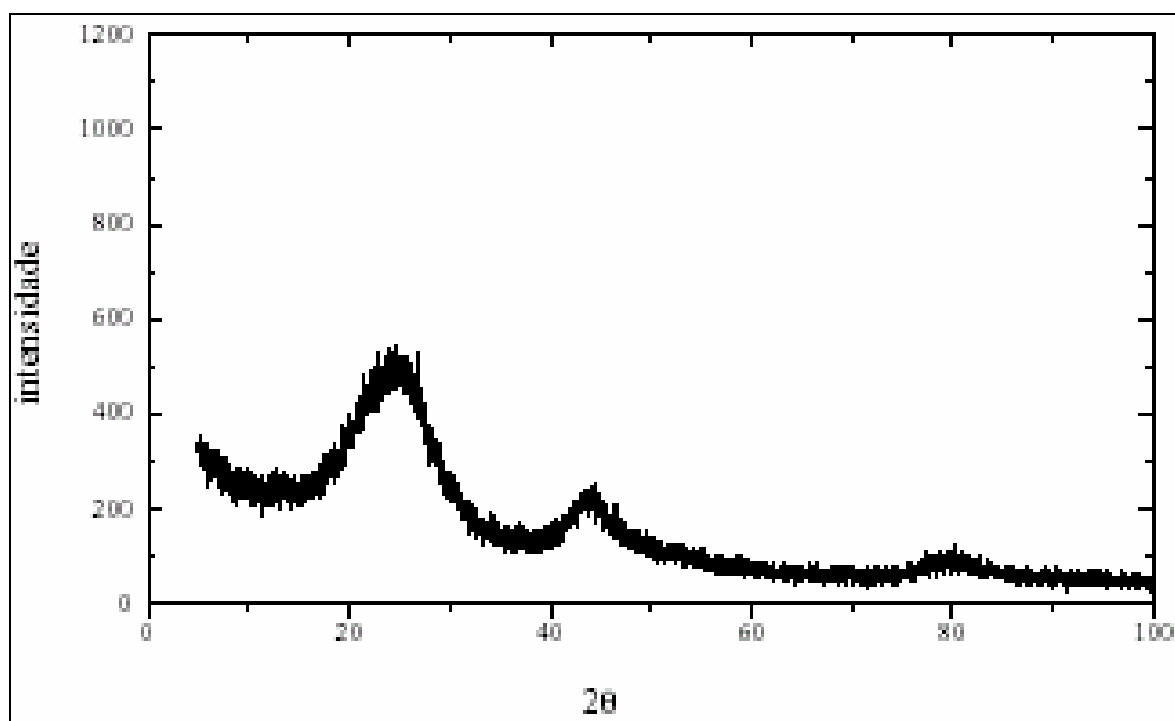


FIGURA 12 – Difratograma obtido para o carvão ativado pulverizado carbono 147 Cabomafra.



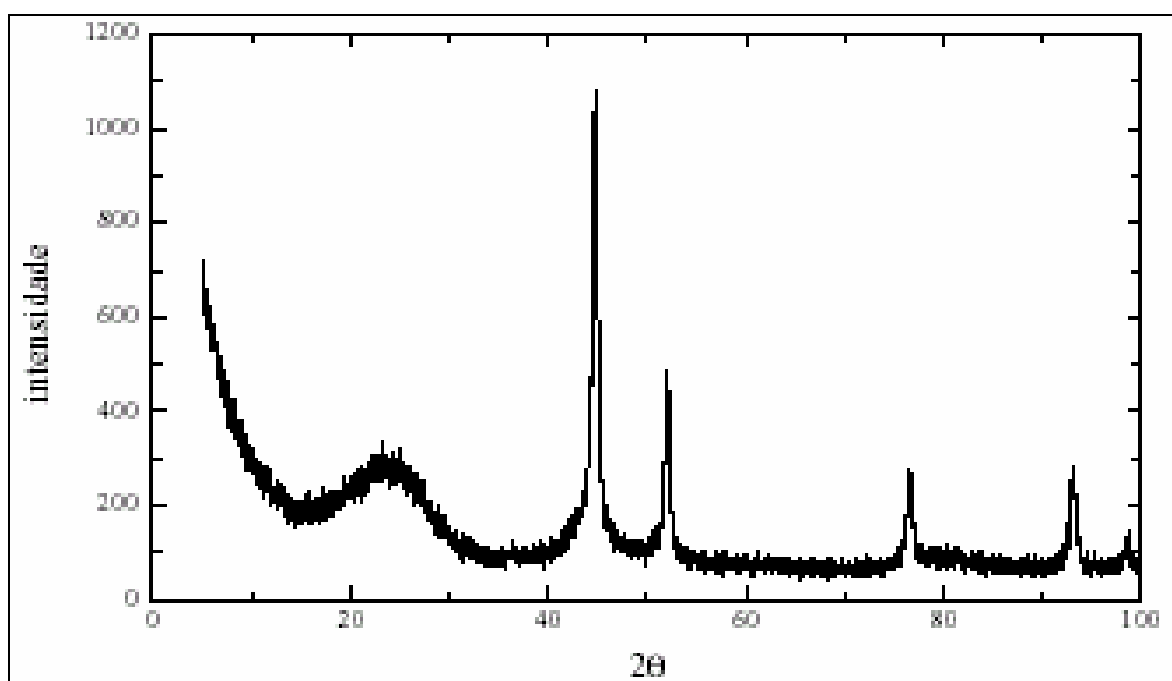


FIGURA 13 – Difratograma obtido para o catalisador de níquel a 20 %, suportado em carvão ativado.

O difratograma da Figura 12 revela a ausência de picos cristalinos constatando-se que se trata de uma estrutura amorfa, conforme o esperado para um carvão vegetal. Na figura 13 podemos observar a presença do níquel metálico apresentando os picos característicos em 44, 52°; 51,83°; 76, 29°; 92,99° e 98, 51° ( $2\theta$ ). Não é observada a presença de óxido de níquel remanescente da redução, mostrando assim que essa etapa foi efetuada com êxito.

FERNANDES (2001) estudou a influência do tempo de impregnação na obtenção de estruturas cristalinas em catalisador de níquel a 15% e 20% em peso, suportado em carvão, obtendo difratogramas semelhantes, com estruturas cristalinas bem definidas, para tempos de impregnações de 72 horas, conforme efetuado neste trabalho.

#### 4.5.2 – Determinações por espectrometria de absorção atômica

##### 4.5.2.1 - Teor de níquel no catalisador preparado.

Um dos parâmetros de avaliação na preparação de um catalisador é o teor de metal impregnado no suporte após as etapas de preparação que ajudam a explicar o desempenho obtido nas reações quanto atividade, seletividade e estabilidade química. A análise por espectrometria de absorção atômica em amostra de catalisador revelou um teor de 19,5% em peso de níquel presente, mostrando que houve uma boa aproximação entre os valores previsto e o experimental.

##### 4.5.2.2 – Teor de níquel no produto da reação.

Uma das preocupações que giram em torno dos novos catalisadores desenvolvidos para a hidrogenação de carboidratos é a estabilidade química que pode levar à eliminação da etapa de desmineralização do produto da reação, processo correntemente utilizado para garantir a segurança alimentar do hidrogenado quanto ao teor de metais presentes, já que a maioria se destina a indústria de alimentos e farmacêutica. O metal, o suporte, o processo de preparação influenciam nesta característica, porém em linhas gerais os processos em leito de lama, que utilizam catalisadores pulverizados e com agitação mecânica, acabam por contaminar o produto da reação com o metal suportado (SHIMAZU, 2002). A Tabela 11 apresenta os teores de níquel existente no produto da reação de hidrogenação da lactose em solução aquosa e do soro desproteinizado e desmineralizado.

TABELA 11 – Teores de níquel no produto da reação de hidrogenação da lactose em solução aquosa e do soro desproteínizado e desmineralizado.

<i>Reagente</i>	<i>Teor de níquel no produto da reação (mg/L)</i>
Solução aquosa de lactose a 50 g/L	5,2
Soro após desproteínização e desmineralização a 20 g/L de lactose	18,5

O catalisador de Ni/C a 20% em peso utilizado na hidrogenação da lactose em solução aquosa estava sendo utilizado pela segunda vez, sendo esta a razão pela qual o teor de níquel no produto da reação apresentou-se bem inferior comparados aos 18,5 mg/L encontrados no produto da reação após hidrogenação utilizando o soro. Os teores de níquel revelados são bastante consideráveis, revelando efeitos de lixiviação sobre o catalisador em questão e tornando imprescindível uma etapa de desmineralização do soro no sentido de garantir a segurança como aditivo alimentar. WILSON (2000) aplicou uma etapa de desmineralização do xarope de lactitol, após reação de hidrogenação, utilizando níquel de Raney pulverizado em um reator de leito de lama. DARSOW (1992) conseguiu teores de níquel abaixo de 1% em massa no lactitol cristalizado após promover a reação de hidrogenação em leito fixo, utilizando um catalisador composto de níquel, preparado através da peletização de níquel em pó.

#### **4.6 – Processamento por hidrogenação catalítica**

Soluções de lactose pura e soro de queijo foram processados em reator de leito de lama tendo seus produtos analisados por cromatografia líquida. Identificações e quantificações foram estabelecidas para lactose, glicose, galactose, lactitol e sorbitol.

Evidências experimentais e informações bibliográficas relatadas conduziram a hipóteses de mecanismos que envolvem a conversão da lactose com produções de lactitol, por hidrogenação; glicose e galactose, por hidrólise. Adicionalmente podem ocorrer produções de sorbitol por hidrólise do lactitol e epimerização.

#### 4.6.1- Hidrogenação da lactose em solução aquosa

##### 4.6.1.1- Efeito da Pressão

Os custos de processos de hidrogenação relacionados a equipamentos, segurança e energia costumam ser elevados em sistemas a altas pressões. Desta forma, procura-se evitar sistemas com estas características. Na hidrogenação da lactose, operar sob altas pressões representa uma maneira de aumentar a velocidade da reação e a conversão do reagente sem incrementar as reações paralelas (Hu et al., 1996). A Figura 14 apresenta o efeito da pressão na hidrogenação da lactose, mantendo-se a temperatura constante.

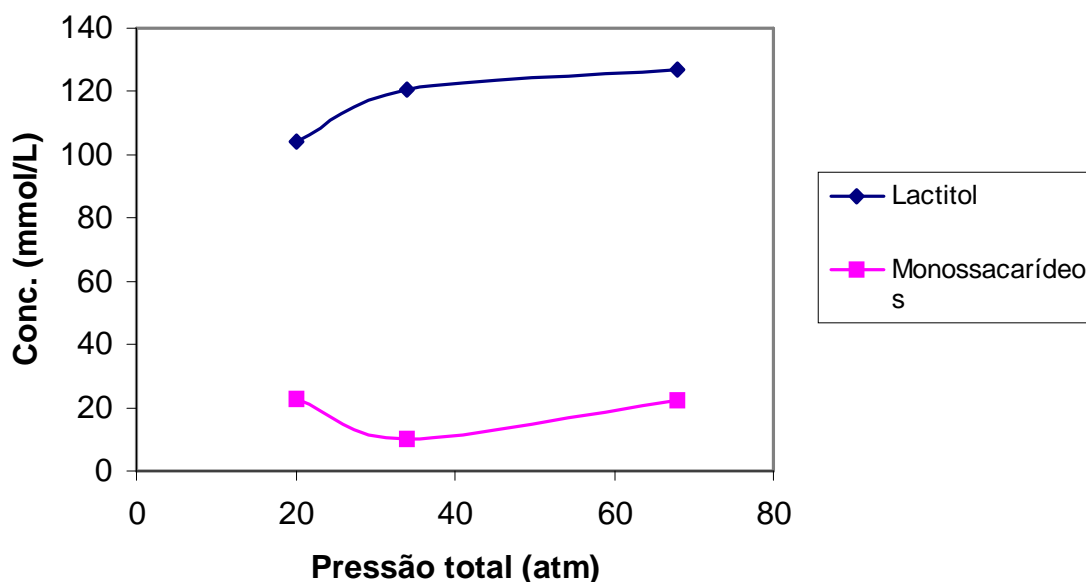


FIGURA 14 – Efeito da pressão total na hidrogenação e hidrólise da lactose operando a 140°C, relação % lactose/% catalisador 3,6; 500 rpm, pH 5,8 após 6 horas de reação,  $C_L^0 = 146,2$  mmol/L.

Resultados de hidrogenação de soluções de lactose sob pressões de 20 atm, 34 atm e 68 atm forneceram uma maior conversão de lactose em lactitol, de 86,4% a 68 atm de pressão. A 34 atm não se observou grande redução na produção de lactitol, havendo sempre uma considerável presença de monossacarídeos. Num sistema gás-líquido a concentração do gás no líquido aumenta com a pressão segundo a lei de Herry ( $P_{H_2} = HC_{H_2}$ ), conseqüentemente a concentração na interface sólido-líquido também aumentará, promovendo maior conversão de reagentes em produtos. Estes efeitos são observados nos resultados obtidos, porém resultando em pouco acréscimo na produção de lactitol entre 34 atm e 68 atm. A solubilidade do hidrogênio, reduzida em água, pode justificar tais efeitos.

#### 4.6.1.2 - Efeito da Temperatura

Economicamente é preferível operar em temperaturas mais brandas a elevar a pressão, porém na hidrogenação da lactose, as reações de hidrólise e epimerização são promovidas de maneira acentuada, diminuindo a produção de lactitol (GUIDINI,1983). A Figura 15 apresenta o efeito da temperatura no sistema reacional, mantendo-se a pressão constante em 68 atm.

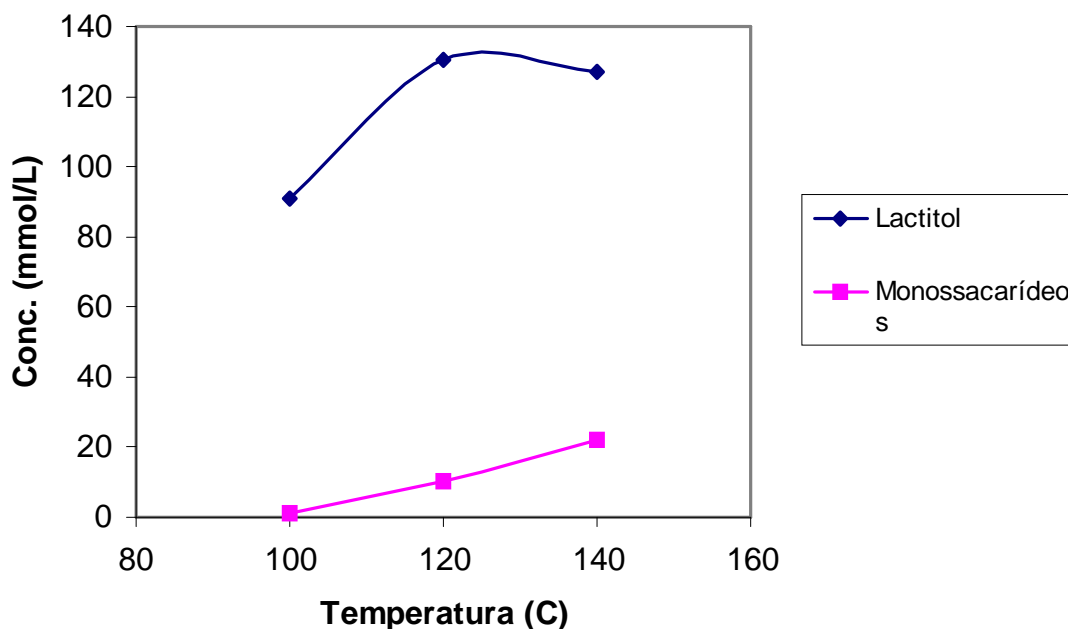


FIGURA 15 - Efeito da temperatura na hidrogenação e hidrólise da lactose operando a 68 atm, relação %lactose/%catalisador 3,6, pH 5,8, 500 rpm, após 6 horas de reação,  $C_L^0 = 146,2$  mmol/L.

Observa-se maior produção de lactitol a 120°C e contínuo aumento na produção de monossacarídeos com a temperatura, evidenciando o deslocamento do sistema reacional para a reação de hidrólise na temperatura de 140°C. A produção de monossacarídeos foi quase desprezível a 100°C, porém 6 horas não foi tempo suficiente para promover total conversão, remanescendo 32% em massa da lactose inicial no sistema.

Os resultados experimentais conduzem para a seleção da temperatura de 120°C e 68 atm como condições ótimas do sistema reacional, utilizando soluções a 50 g/L de lactose, pH 5,8, agitação de 500 rpm, relação %lactose/catalisador 3,6 em peso, durante 6 horas de reação. GUIDINI et al. (1983) realizaram estudo mais profundo com todas as variáveis do processo encontrando 120°C e 98,7 atm como temperatura e pressão

ótimas. HU et al. (1996) encontraram mesma temperatura e pressão ótima e pressão de 102 atm hidrogenando soro permeado.

#### 4.6.1.3 – Efeito da concentração de níquel do catalisador

O carvão ativado apresenta uma grande superfície porosa que permite a impregnação de significantes quantidades de metal resultando na melhoria do desempenho do catalisador. Neste sentido foram testados duas concentrações da fase metálica (15%, 20% Ni) para a hidrogenação da lactose. A Figura 16 apresenta o efeito da concentração de níquel no catalisador sobre a evolução da reação de hidrogenação da lactose em 4 horas de operação.

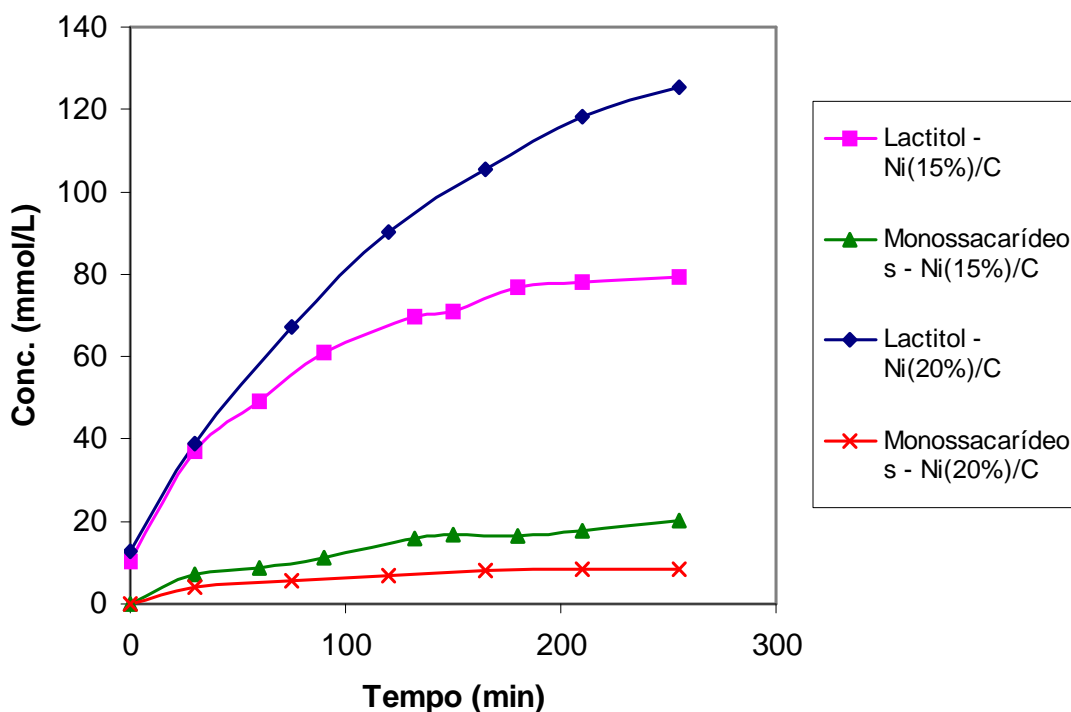


FIGURA 16 – Efeito da concentração de níquel suportado em carvão ativado na reação de hidrogenação da lactose operando a 120°C, Pressão de 68atm, relação %lactose/%catalisador 3,6, rotação 500 rpm, pH 5,8.

De acordo com os resultados experimentais, a concentração da fase metálica exerce uma influência apreciável na atividade do catalisador. Utilizando o catalisador a 20% de Ni em peso foi possível a obtenção de 130 mmol/L de lactitol representando um

resultado bem melhor, comparados a 80 mmol/L obtidos com o catalisador a 15%. Em consequência disso, a produção de monossacarídeos foi bem mais reduzida utilizando o catalisador a 20%, evidenciando o melhor desempenho. FERNANDES (2001) constatou influência significativa da concentração de níquel suportado em carvão no rendimento da reação de hidrogenação da glicose produzindo sorbitol. O autor adotou níveis de concentração de 10% e 20% em peso de níquel suportado em carvão.

#### 4.6.1.4 - Efeito do tempo de reação

Nas condições ótimas assumidas foi obtida a seguinte evolução do sistema reacional com o tempo (figura 17).

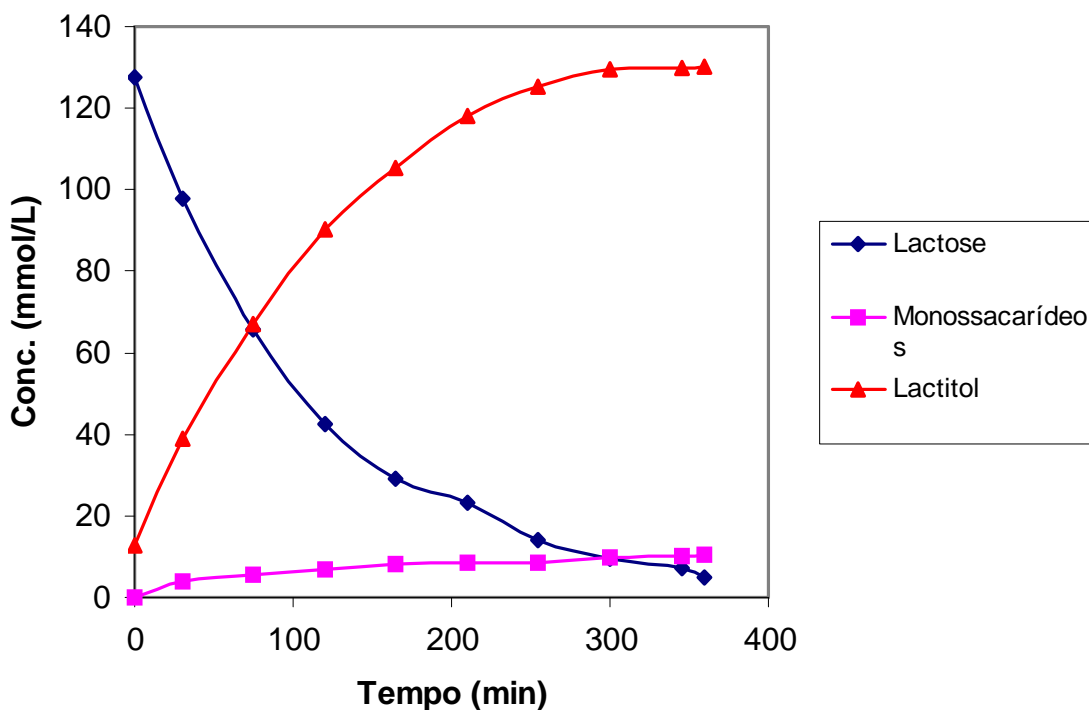


FIGURA 17 – Hidrogenação da lactose nas condições ótimas do processo.  $120^{\circ}C$ , 68 atm, 20% em peso de Ni/C, pH 5,8, 500 rpm, %lactose/%catalisador 3,6,  $C_L^{\circ} = 142,6 \text{ mmol} / L$ .



Em torno dos 300 minutos a conversão praticamente atinge o seu nível máximo estando este resultado em conformidade aos trabalhos efetuados por GUDINI et al. (1983). Nestas condições, no final do tempo de reação foram obtidos os teores em massa de aproximadamente, 90% de lactitol, 8% de monossacarídeos e 2% de lactose, correspondendo assim a um rendimento de 91% em relação a lactose.

#### 4.6.2 – Hidrogenação da lactose do soro de queijo

##### 4.6.2.1 – Hidrogenação da lactose do soro de queijo após tratamento térmico.

Ao contrário da hidrogenação da lactose em solução aquosa, o processamento do soro de queijo evidenciou significativa ocorrência da reação de hidrólise com produção de lactitol reduzida. Na Figura 18 constata-se que após 350 minutos foram obtidos 74% de monossacarídeos, 5% de lactitol e 21% de lactose, representando uma conversão de 5% de lactose em lactitol.

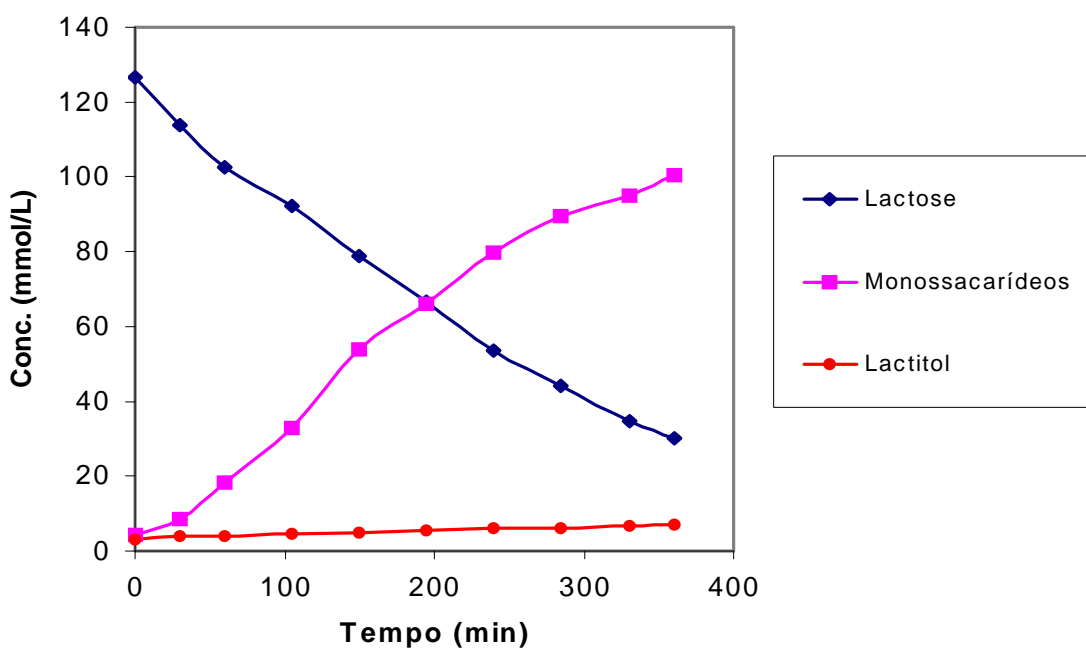


FIGURA 18 – Hidrogenação da lactose do soro de queijo após tratamento térmico nas condições ótimas do processo:  $120^{\circ}\text{C}$ , 68 atm, 20% em peso de Ni/C, pH 5,8, 500 rpm, %lactose/%catalisador 3,6,  $C_L^0 = 141,9 \text{ mmol} / \text{L}$ .

A baixa produção de lactitol pode estar relacionada, principalmente, à matéria nitrogenada remanescente (proteínas) que ocupa os sítios ativos do catalisador, competindo com a lactose. Esta permanecendo promove a reação de hidrólise da lactose, resultado da ação do catalisador de Ni suportado em carvão, fornecendo glicose e galactose em solução. GUIDINI et al. (1983) encontraram resultados semelhantes na hidrogenação do soro permeado concentrado a 30% de lactose, sob 98 atm, 120°C e 5 horas de reação. Foi observada a influência significativa dos sais, proteínas e vitaminas no rendimento da reação.

#### 4.6.2.2 – Hidrogenação da lactose do soro desproteínizado.

Após o tratamento térmico e adsorvivo com carvão ativado, considerando que houve significativa remoção de proteínas, o soro foi hidrogenado conduzindo aos resultados apresentados na Figura 19.

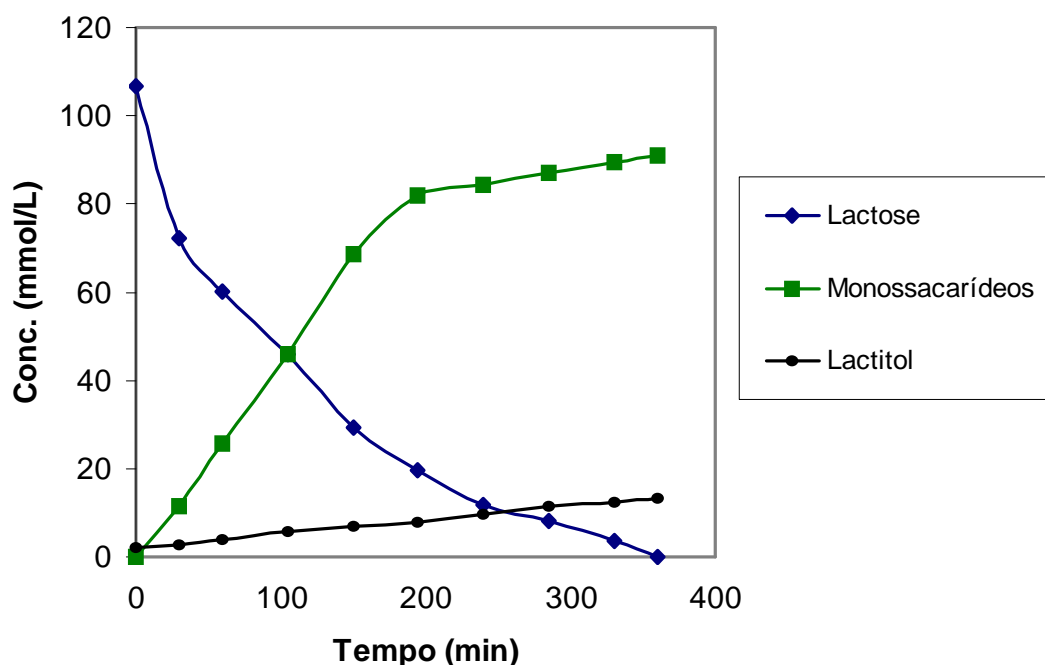


FIGURA 19–Hidrogenação da lactose do soro de queijo após adsorção das proteínas nas condições: 120°C, 68 atm, relação %lactose/%catalisador 3,6, 500 rpm, pH=5,8,  $C_L^0 = 106,8 \text{ mmol} / L$ .

Os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições anteriores, produzindo ao final da reação 12% de lactitol, 87 % de monossacarídeos e 1% lactose. A Figura 19 apresenta os resultados obtidos no qual a baixa produção de lactitol evidencia a necessidade da remoção dos sais do soro de queijo.

#### 4.6.2.3 – Hidrogenação da lactose do soro desproteinizado e desmineralizado.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos para a hidrogenação da lactose do soro após os processos de tratamento térmico, adsorativo e de desmineralização. Devido a perdas de lactose durante o processo de adsorção com carvão ativo, o sistema reacional entrou em equilíbrio após 180 minutos, produzindo 85% de lactitol e 15% de monossacarídeos. GUIDINI et al. (1983) levaram a quase 100% de conversão da lactose a lactitol hidrogenando um soro permeado desmineralizado na temperatura de 120°C a 98,7 atm, durante 5 horas.

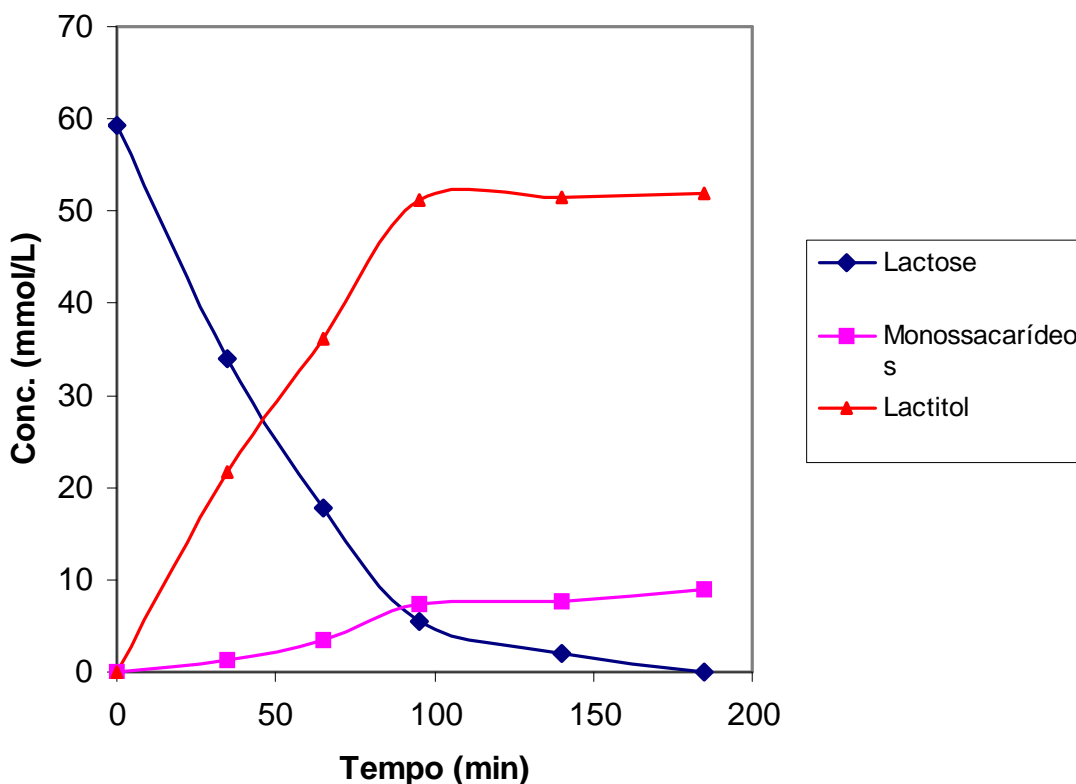


FIGURA 20 – Hidrogenação da lactose do soro de queijo após desproteínização e desmineralização nas condições: 120<sup>0</sup>C, 68 atm, relação % lactose/% catalisador 1,4; 500 rpm e pH=5,8.

#### 4.7 – Modelagem cinética

O estudo cinético das reações químicas catalíticas de hidrogenação de carboidratos envolve a presença de três fases (gás, líquido e sólido). A quantificação cinética de suas etapas revela-se de importância no desenvolvimento dos processos de hidrogenação catalítica de sacarídeos para obtenção de polióis.

Tendo em vista a utilização do modelo cinético fenomenológico, indicado para hidrogenação catalítica da lactose desenvolvido de acordo com as hipóteses de Langmuir-Hinshelwood, o sistema composto pelas equações diferenciais 19, 25 e 26 foi resolvido numericamente por um método de integração do tipo Runge Kutta de 4<sup>a</sup>

ordem, de forma a se estimar valores para os parâmetros envolvidos no processo de hidrogenação catalítica. A Tabela 12 apresenta as estimativas para as constantes cinéticas e de adsorção para hidrogenações da lactose em solução aquosa.

TABELA 12 – Estimativas para as constantes cinéticas de equilíbrio de adsorção para a hidrogenação da lactose em solução aquosa e do soro de queijo nas seguintes condições: %lactose/%catalisador 3,6; pH 5,8,  $C_L^0 \cong 146,0 \text{ mmol} / L$ , 500 rpm.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	$k_1 (\text{h}^{-1}) \times 10^3$	$k_3 (\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$K_L (\text{h}^{-1})$	$K_2 (\text{g/L})$
100	68	2,74±0,20	9,74±0,50	97,30±5,00	1,12±0,06
120	68	45,54±3,00	6,93±0,40	0,65±0,04	0,10±0,01
140	68	97,65±5,00	1,59±0,08	0,25±0,02	0,60±0,03
140	20	100,00±5,00	9,99±0,50	0,96±0,05	0,050±0,003
140	34	85,56±5,00	2,24±0,20	0,38±0,02	0,45±0,03
140	68	97,65±5,00	1,59±0,08	0,25±0,02	0,60±0,03

A dependência da constante  $K_2$  com a temperatura segue no sentido de uma diminuição refletindo adequadamente seu caráter adsortivo, expresso através de sua relação com as constantes de adsorção do hidrogênio e da lactose (Equações 7 e 27). O efeito do aumento da pressão proporcionou uma elevação da concentração de hidrogênio na fase líquida tendo como consequência a obtenção de aumento para os valores de  $K_2$  (equação 7).

A adsorção da lactose é influenciada pela temperatura para valores acima de 100°C, sendo bastante reduzida nestes níveis. Confirma-se ainda a independência do processo adsortivo com relação à pressão, verificando-se que  $K_L$  praticamente não varia com o aumento da pressão.

Os efeitos cinéticos representados por  $k_1$  e  $k_3$  correspondem, respectivamente, às etapas de hidrólise e hidrogenação da lactose. A influência da temperatura vai no sentido de aumentos da constante da reação da hidrólise que indica alterações dos rendimentos em monossacarídeos para temperaturas de 120°C e 140°C. Mantida a temperatura de 140°C a variação da pressão não oferece efeitos consideráveis sobre a velocidade específica de reação da etapa de hidrólise.

Os valores de  $k_3$ , que representam a etapa de hidrogenação assumem valores decrescentes com a temperatura, tal fato se justifica através da identificação do caráter aparente do valor deste parâmetro. Recorrendo-se à sua expressão  $k_3 = k_3^* P_{H_2} \cdot m_{Cat} (HV_L)^{-1}$ , observa-se sua dependência com a constante de Henry, a qual tem valores crescentes com a temperatura. Assim o real efeito da temperatura se reflete sobre  $k_3^*$  que deve aumentar com a elevação desta variável. De um modo geral comprova-se segundo as ordens de grandeza das constantes de velocidade de reação, um maior direcionamento do processo para a produção de lactitol via hidrogenação.

As evoluções cinéticas das soluções de lactose foram comparadas, através do modelo proposto, ao comportamento cinético da hidrogenação da lactose do soro de queijo. Segundo os valores das constantes de velocidade de hidrólise e hidrogenação, constata-se que valores de  $k_1$  em  $k_3$  assumem ordens de grandeza aproximadamente iguais as da hidrogenação da lactose pura, com  $k_1=7,56 \times 10^{-2} \text{ (h}^{-1}\text{)}$  e  $k_3=9,99 \text{ (L.g}^{-1}\text{.h}^1\text{)}$ , obtidos nas condições indicadas na Figura 20, confirmando a representatividade do modelo cinético aplicado, para a hidrogenação deste efluente industrial.

Os valores calculados da concentração de lactose, lactitol e monossacarídeos são comparados aos experimentais, através das Figuras 21, 22, 23, 24, 25 e 26.

A relação entre os valores experimentais e calculados foram considerados satisfatório nas condições de operação para todos os ensaios realizados.

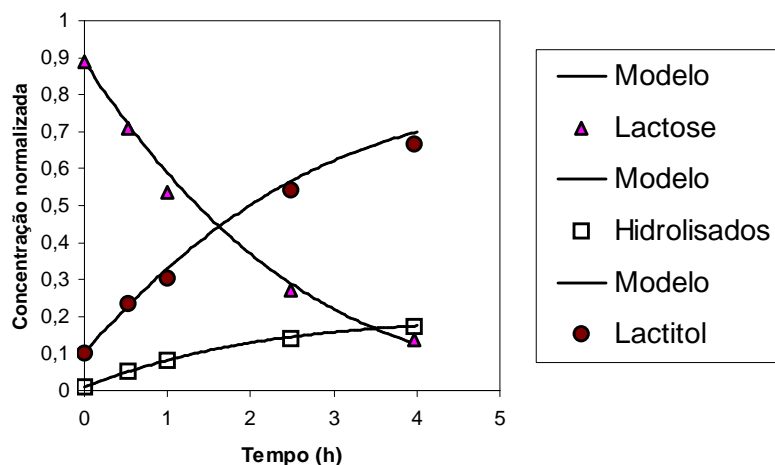


FIGURA 21 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 140°C, pressão total de 20 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5,8,  $C_L^0 = 142,8 \text{ mmol/L}$ , 500 rpm.

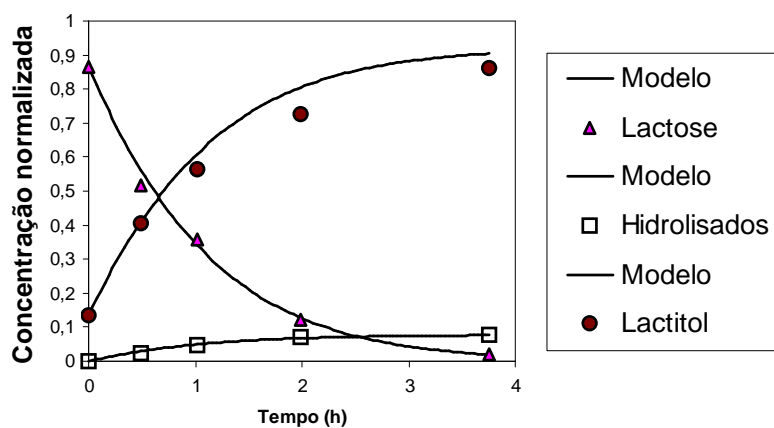


FIGURA 22 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 140°C, pressão total de 34 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5,8,  $C_L^0 = 142,5 \text{ mmol/L}$ , 500 rpm.

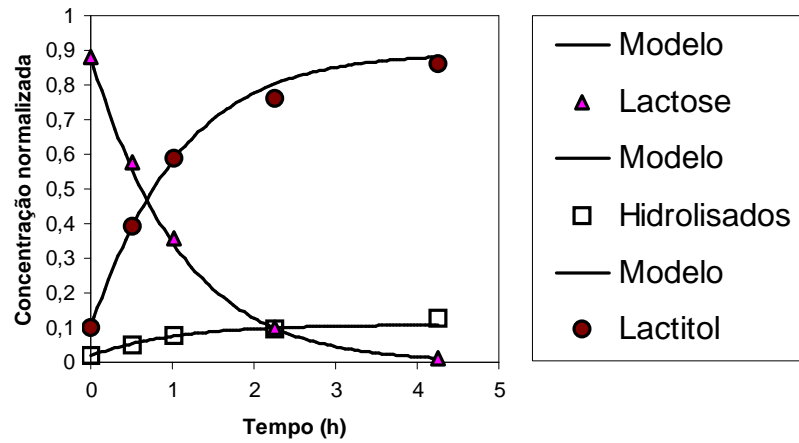


FIGURA 23 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 140°C, Pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5,8,  $C_L^0 = 148,0 \text{ mmol} / L$ , 500 rpm.

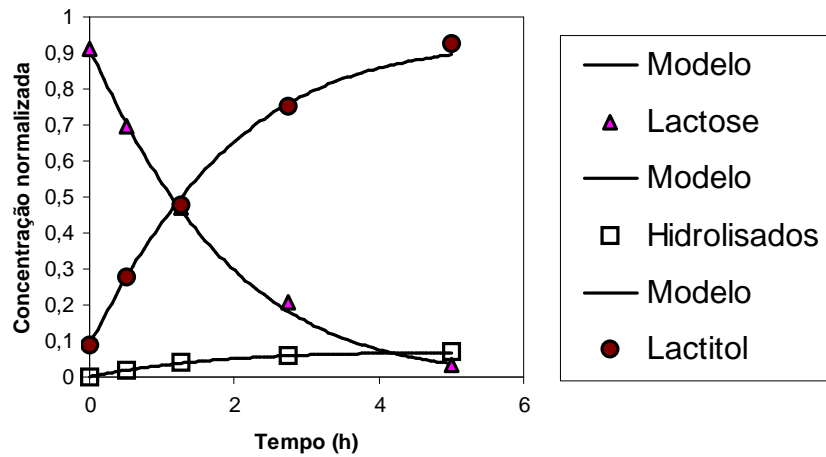


FIGURA 24 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5,8,  $C_L^0 = 142,6 \text{ mmol} / L$ , 500 rpm.



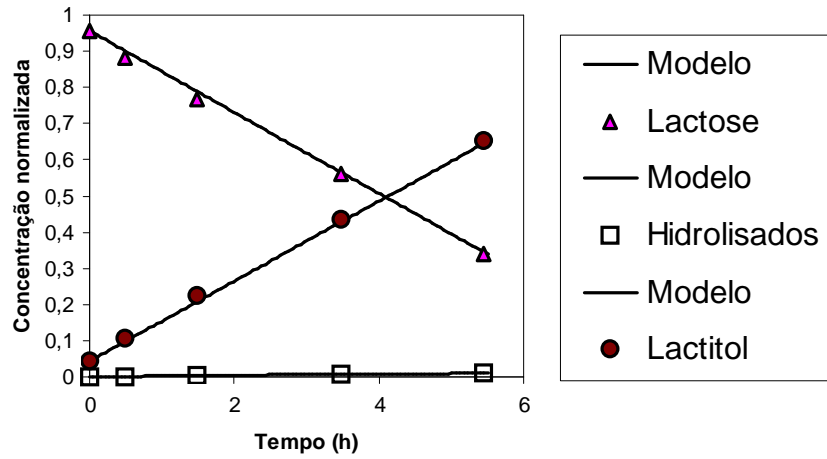


FIGURA 25 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo nas condições operacionais: temperatura de 100°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5,8,  $C_L^0 = 137,0 \text{ mmol} / L$ , 500 rpm.

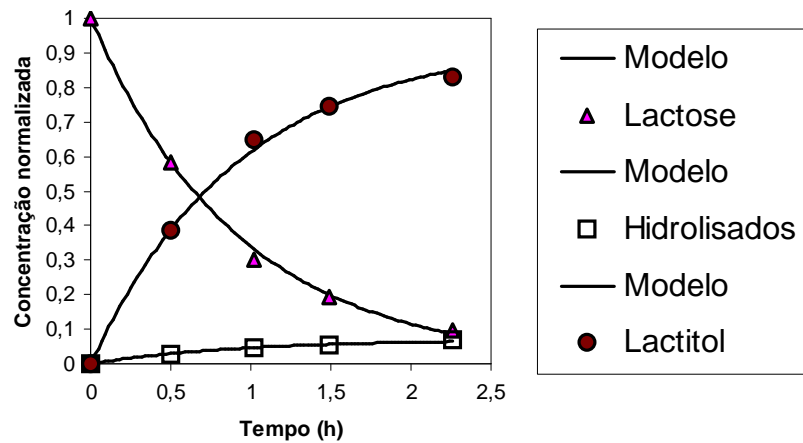


FIGURA 26 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das concentrações calculadas a partir do modelo, utilizando soro desproteínizado e desmineralizado nas seguintes condições: Temperatura de 120°C, pressão de 68 atm, pH 5,8, %lactose/%catalisador 1,4;  $C_L^0 = 59,2 \text{ mmol} / L$  e 500 rpm.

Objetivando a confirmação do regime químico para funcionamento do catalisador foram obtidas estimativas para os valores do módulo de Thiele apresentados na Tabela 13. O procedimento para o cálculo do módulo de Thiele é apresentado no anexo 2

TABELA 13 – Cálculo do módulo de Thiele para avaliação do efeito difusivo.

<i>Reagente</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão (atm)</i>	<i>Módulo de Thiele modificado (f)</i>
Lactose em solução	140	68	$1,95 \times 10^{-3}$
Lactose em solução	120	68	$1,16 \times 10^{-3}$
Lactose em solução	100	68	$4,16 \times 10^{-4}$
Lactose em solução	140	34	$2,46 \times 10^{-3}$
Lactose em solução	140	20	$1,49 \times 10^{-3}$
Lactose do soro	120	68	$2,13 \times 10^{-3}$

As estimativas do módulo de Thiele para as todas as condições de hidrogenação da lactose evidenciam o regime químico existente durante o processo, resultado da utilização de catalisador pulverizado, combinado com o borbulhamento do gás hidrogênio e a eficiente agitação promovida.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

## 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1- Conclusões

O processamento de efluentes e rejeitos biomássicos com conteúdos sacarídicos foi empreendido no presente trabalho via hidrogenação catalítica, detendo-se particularmente sobre o efluente líquido da indústria de queijo, segundo seu teor de lactose com origem no leite.

A valorização do soro de queijo, objetivando a produção de lactitol, requer inicialmente o controle dos pontos críticos do processo de fabricação de queijos, principalmente aqueles relacionados à segurança microbiológica, o que pode ser alcançado através da observação das boas práticas de fabricação. Nesta seqüência, tendo-se tomado providências no sentido de se poder utilizar uma matéria-prima adequada empreenderam-se aplicações de desproteinização e desmineralização do soro de queijo seguidas de hidrogenação catalítica. Caracterizando o processo de valorização desta biomassa sacarídica, os resultados das operações preliminares à hidrogenação do soro de queijo conduziram às seguintes conclusões:

-O tratamento térmico realizado mostrou-se adequado como um processo parcial de remoção das proteínas por não causar a hidrólise da lactose, porém insuficiente para que haja produção de lactitol após este processo;

-o uso de hidroxapatita como adsorvente em sistemas de leito de lama não se mostrou adequado para a remoção de proteínas do soro bruto ou após tratamento térmico;

-o carvão ativado apresentou-se conveniente para a remoção de proteínas do soro de queijo parcialmente desproteínizado após tratamento térmico, sendo necessária a otimização das variáveis quantidade de adsorvente e tempo de adsorção para que o processo possa se tornar viável, reduzindo a perda de lactose durante o processo;

-a desmineralização do soro de queijo utilizando resinas catiônicas e aniônicas mostrou-se adequada, porém necessitando reduzir a perda de lactose através de processo contínuo.

As hidrogenações de soluções de lactose e do efluente de queijo requereram a presença de um catalisador metálico, o qual foi preparado em laboratório e aplicado ao processo, obtendo-se atividades que conduziram às conclusões seguintes:

-a preparação do catalisador de níquel suportado em carvão foi efetuada de maneira satisfatória, comprovada pela análise de raio-X, através de determinações de composição de níquel por absorção atômica e pelo bom desempenho quanto à atividade e seletividade nas reações de hidrogenação da lactose;

-durante o processo a fase ativa do catalisador apresentou redução de teor de níquel na direção da fase líquida, necessitando de uma etapa de desmineralização do produto da hidrogenação para assegurar os níveis permitidos de níquel em alimentos.

Tendo-se hidrogenado soluções de lactose e o efluente soro de queijo pôde-se concluir que:

-as condições de processo pressão, temperatura e teor de níquel no catalisador suportado em carvão são variáveis que influem significativamente no rendimento reacional da hidrogenação de soluções de lactose, apresentando como valores ótimos 68 atm, 120°C e catalisador de níquel a 20% em peso;

-a remoção das proteínas do soro não é suficiente para que haja produção significativa de lactitol, necessitando a remoção dos sais por processo de troca iônica;

-é possível obter significativas conversões de lactose em lactitol a partir do soro desproteínizado e desmineralizado, atingindo-se um rendimento de 85% em relação à lactose, utilizando catalisador de níquel suportado em carvão ativado em reator de leito de lama.

A quantificação do comportamento cinético do processo de hidrogenação da lactose e do soro de queijo foi realizada seguindo uma modelagem fenomenológica, com base em evidências experimentais, podendo conduzir às conclusões a seguir:

-um modelo do tipo Langmuir-Hinshewood, evidenciando etapas heterogêneas de hidrogenação e hidrólise pode representar o processo de transformação hidrogenante da lactose;

-as constantes cinéticas do processo de hidrogenação do soro assumem valores de  $k_1=9,999 \text{ h}^{-1}$ , para a hidrogenação da lactose, com produção de lactitol, e  $k_3=7,56 \times 10^{-2} \text{ L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , para a hidrólise da lactose, resultante em geração de glicose e galactose.

-o modelo cinético proposto indica previsões adequadas de hidrogenação do teor de lactose do soro de queijo.

## 5.2- Sugestões

Decorrentes do desenvolvimento do processo de hidrogenação da lactose com catalisadores de níquel em reator de leito de lama, e de sua aplicação ao processamento do soro de queijo, na sequência das conclusões são feitas as seguintes sugestões de continuidade à consolidação do presente trabalho:

-estudar o processo de separação das proteínas através de concentração por tratamento térmico, conseguindo aumentar o percentual de remoção destas e a concentração da lactose no soro;

-pesquisar a remoção das proteínas do soro utilizando a hidroxiapatita em coluna;

-otimizar as variáveis tempo de adsorção e quantidade de adsorvente no processo de remoção de proteínas por adsorção utilizando carvão ativado,

reduzindo a perda de lactose e a quantidade de adsorvente empregada para que esta etapa possa se tornar viável economicamente;

-efetuar a desmineralização do soro em coluna, estudando a remoção de matéria nitrogenada durante esta etapa; otimizar as etapas de remoção de proteínas por adsorção em conjunto com a desmineralização;

-melhorar a formulação do catalisador de níquel verificando a influência da adição de promotores, objetivando maior estabilidade química;

-extrapolar o processamento do soro de queijo para processos catalíticos trifásicos contínuos, tendo em vista a necessidade de tratamento de elevados volumes deste efluente.



## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-AKHER,M.; HAMILON,J.K.; SMITH,F.-The reduction of sugar with sodium borohydride, J. Am. Chem. Soc., **73**:4691, 1951.
- ABREU,L. R.–Tecnologia de Leites e Derivados, 1<sup>a</sup> ed., Minas Gerais, 112-115, 126-127, 1999.
- ALMEIDA,L.C. Desenvolvimento e avaliação cinética do processo de hidrólise e hidrogenação da biomassa hemicelulósica, Recife, 2002, mestrado,UFPE.
- BEM-HASSAN,R.M.;GHALY,A.E.-Continuos propagation of *kluuveromyces fragilis* in cheese whey for pollution potential reduction, Applied Biochemistry and Biotechnology, **47**:89-105, 1994.
- BLANKERS, I., Properties and Application of Lactitol, Food Technology, **49**:66, 1995.
- CERBULIS,J.; FARRELL,H.M.–Composition of milks of dairy cattle. I. Protein, lactose and fat contents, and distribution of protein fraction. J. Dairy Sci. **58**:817, 1975.
- COHEN,Y.; PETERS,R.W.–Novel Adsorbents and their Environmental Applications, American Institute of Chemical Engineers, **1**:10, New York, 1995.
- COLLED,F.;CUBINA I.;BLANKERS I.W.- Lactitol: A new low-energy sweetener, Alimentaria, **30**:39-45, n.242,1993.
- CONDACK, J.–Ultrafiltração do soro de queijo: parâmetros operacionais e utilização do concentrado protéico na fabricação de requeijão cremoso, Tese de mestrado, Universidade Federal de Viçosa/MG, 1993.
- 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, US5162517, Krefeld, Holanda, 1992.
- FERNANDES, M.B.C.; ABREU, C.A.M.; LIMA FILHO,N.M.L.–Valorização de Sacarídeos por Hidrólise/Hidrogenação Catalítica em Reator Trifásico Mecanicamente Agitado, Recife, 2001, mestrado, UFPE.
- GOMIDE, R.–Manual de Operações Unitárias, 2<sup>a</sup> ed., Palas Athenas, São Paulo, 1980.
- GRENBY,T.H., PHILIPS,A., MISTRY,M.–Studies of the dental properties of lactitol compared with five other bulk sweeteners in vitro, Caries Research, **23**:315-319, 1989.

- GUERRERO,O.H.C.-Viabilidade da substituição gradativa do leite integral pelo soro de queijo no desaleitamento de bezerros mestiços, Lavras: ESAL, 105, 1989.
- GUIDINI,M.; PAPIILLON,D.; RAPHALEN D.-Processing of whey: Synthesis of lactitol., Laif, **63**:633-634, 443-462, 1983.
- HAYASHIBARA,K.-Improvements in and relating to the preparation of foodstuffs, patente britânica 1253300, 1971.
- HAYASHIBARA,K.-Containing lactitol as a sweetener, patente americana 3973050, 1976.
- HILL,A.R.; IRVINE,D.M.; BULLOCK,D.H.-Precipitation and Recovery of Whey Proteins: A Review., Can. Inst. Food Sci. Technol. J., **15**:155-160, n.3,1982a.
- HILL,A.R.; IRVINE,D.M.; BULLOCK,D.H. Manufacturing parameters of Queso Blanco made from milk and recombined milk., Can. Inst. Food Sci. Technol. J. **15**:47, 1982b.
- 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., **44**:3757-3762, 1996.
- JADOW, J.G.-Lactose: properties and uses. J. Dairy of Science, **67**:2654-2679, n.11, 1984.
- KOIVISTOINEU,P.; HYVONEN,L.-Carbohydrate Sweeteners in Food and Nutrition, Academic Press, New York, 243-257, 1980.
- MAUBOIS,J.L.; PIERRE,A.; FAUQUANT,J.; PIOT,M.-Industrial fractionation of main whey proteins, IDF Bulletin **212**:154-159, 1987.
- MARANHÃO,L.C.A - Processo Contínuo de Hidrogenação Catalítica de Sacarídeos em Reator de Leito Gotejante, Campinas, 2001, doutorado, UNICAMP.
- PALHA,M.L.A.P.F.; LIMA,M.A.G.A; ALBUQUERQUE,S.S.M.C. - Análise Bacteriológica de Água Potável, UFPE, Recife, 25, 2003.
- PAOLUCCI,A.A.P., Formulação de um meio de cultura à base de soro de queijo para produção de *Lactococcus lactis* ssp. *Lactis*, Viçosa, 1991, mestrado, Universidade Federal de Viçosa.
- PARFITT,G.D.; ROCHESTER,C.H.-Adsorption from solution at the solid/liquid interface, Academic Press, **1**:25, Orlando, 1995.
- PATEL,C.C., OUSLEY,T.J.-Efeect of various processing on yield of Ricotta Cheese, Journal of Dairy Science, **55**:394, n.10, 1972.

- PELLEGRINO,A.M.; PENATE, A.M.–Precipitação de proteínas do soro de queijo com amido, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **8**:97-114, 1988.
- PONSANO,E.H.G.;PINTO,M.F.;CASTRO-GOMEZ,R.J.H.- Soro de Leite - Obtenção, Características e Aproveitamento: Revisão. *Semina Ci Agr.*, **13**:92-96,1992.
- ROBINSON,B.P.; SHORT,J.L.; MARSHALL,K.R., Traditional lactalbumin-manufacture, properties and uses. *N.Z.J. Dairy Sci. Technol.* **11**:114, 1976.
- ROSSANO,R.; D'ELIA,A.; RICCIO,P. – One-Step Separation from Lactose: Recovery and Purification of Major Cheese-Whey Proteins by Hydroxyapatite – A flexible Procedure Suitable for Small-and Medium-Scale Preparations, *Protein Expression*, **21**:165-169, 2001.
- SAIJONMAA,T.;HEIKONEN,M.;KREULA,M.-Preparation and Characterization of milk sugar alcohol, lactitol. *Milch wissenschaft*, **33**:733-736, n.12,1978.
- SAIJONMAA,T.;HEIKONEN,M.;KREULA,M.-Preparation and Characterization of milk sugar alcohol dihydrate. *Sixth European Chrystallograph Meeting, Barcelona*, p. 26, 1980.
- SCHOLNICH,F.; BEN-ET,G.; SUCHARSKI,M.K.–Reduction using borohydride, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**:256, 1975.
- SCHOLNICK,F., LINFIELD,W.N.–Lactose-derived surfactants (III): Fatty esters of oxyalkylated lactitol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**:430, n.10,1977.
- SHIMAZU,K.; TATENO,Y.; MAGARA,M.–Raney catalyst process for procucing it and process for procucing a sugar-alcohol using the same, US6414201, Shizuoka, Japão, 2002.
- SILVA,N.; JUNQUEIRA,V.C.A.; SILVEIRA,N.F.A.-Manual de Métodos de Análises Microbiológicas de Alimentos, Varela, São Paulo, 295, 1997.
- SIQUEIRA,R.S.-Manual de Microbiologia de Alimentos, Embrapa Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, Rio de Janeiro, 159, 1995.
- TORRES,C.C.-Bebidas à base de soro de queijo: caracterização físico-química, microbiológica e sensorial, Viçosa, 1988, mestrado, Universidade Federal de Viçosa.
- UCHIDA,T.; SHIMATANI,M.; MITSUHASHI,T.–Process for preparing a fraction havin a high content of alpha-lactalbumin from whey and nutritional compositions containing such fractions, US5503864, 1996.
- VAN ESS,A.J.H.; DE GROOT,L.; VOGT,J.E.–Energy balances of eight volunteers fed on diets supplemented with either lactitol or saccharose, *British Journal of Nutrition*, **56**:545-554, 1986.

- 
- VIEIRA,M.C. – Conversão do soro de queijo minas com peróxido de hidrogênio, Viçosa, 1984, mestrado, Universidade Federal de Viçosa.
- VOGT,S.; RUTH,F.-Comparison of anion-exchange and hydroxyapatite displacement chromatography for the isolation of whey proteins, *J. Chromatography A*, **760**:125-137. 1997.
- WILSON,L.L.–Process for the manufacture of lactitol syrup, US6090429, Quincy, França, 2000.
- WILSON,M., HU,M., KURTH,M., HSICH,Y.L., KROCHTA, J.-Preparation and characterization of lactitol-based poly(ether polyol)s for rigid polyurethane foam, *J. Appl. Polym. Set.*, **59**:1759-1768, 1996.
- ZALL,R–Sources and composition of whey and permeate, *Whey and Lactose Processing*, 13-14, 1992.

## **ANEXOS**

## ANEXO 1

Tabela 14 – Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 140°C, pressão total de 20 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Conc. lactose</i>	<i>Conc. monossacarídeos</i>	<i>Conc. lactitol</i>
0,0	0,8864	0,0090	0,1024
0,5	0,7101	0,0522	0,2347
1,0	0,5352	0,0808	0,3054
2,5	0,2722	0,1413	0,5423
4,0	0,1366	0,1731	0,6679

Tabela 15 – Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 140°C, pressão total de 34 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Conc. lactose</i>	<i>Conc. monossacarídeos</i>	<i>Conc. lactitol</i>
0,0	0,8632	0,0001	0,1368
0,5	0,5167	0,0251	0,4067
1,0	0,3573	0,0486	0,5651
2,5	0,1226	0,0699	0,7270
4,5	0,0196	0,0769	0,8629

Tabela 16 – Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Conc. lactose</i>	<i>Conc. monossacarídeos</i>	<i>Conc. lactitol</i>
0,00	0,9099	0,0001	0,0901
0,50	0,6977	0,0181	0,2772
1,25	0,4707	0,0403	0,4788
2,75	0,2090	0,0585	0,7521
5,00	0,0345	0,0694	0,9259

Tabela 17 - Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose em solução nas seguintes condições: temperatura de 100°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 3,6; pH 5.8, 500 RPM.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Conc. lactose</i>	<i>Conc. monossacarídeos</i>	<i>Conc. lactitol</i>
0,0	0,9570	0,0001	0,0430
0,5	0,8822	0,0014	0,1053
1,5	0,7683	0,0031	0,2266
3,5	0,5592	0,0075	0,4364
5,5	0,3387	0,0092	0,6545

Tabela 18 - Concentrações experimentais normalizadas em relação ao tempo da reação de hidrogenação da lactose do soro desproteinizado e desmineralizado nas seguintes condições: temperatura de 120°C, pressão total de 68 atm, %lactose/%catalisador 1,4; pH 5.8, 500 RPM.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Conc. lactose</i>	<i>Conc. monossacarídeos</i>	<i>Conc. lactitol</i>
0,00	0,9999	0,0001	0,0001
0,50	0,5833	0,0261	0,3858
1,00	0,3024	0,0476	0,6495
1,50	0,1935	0,0548	0,7446
2,25	0,0953	0,0698	0,8303



## ANEXO 2

### Determinação do módulo de Thiele modificado

O módulo de Thiele modificado ( $f'_L$ ) foi calculado segundo a expressão:

$$f'_L = \frac{r'_L \cdot L^2}{D_L \cdot C_L^0}$$

no qual,

$r'_L$  - taxa de reação medida experimentalmente ( $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$L$  - comprimento característico ( $L = dp/6$ );

$dp$  - diâmetro da partícula (0,044 mm);

$C_L^0$  - Concentração inicial da lactose ( $\text{mmol/L}$ );

$D_{AB}$  - Difusividade ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) calculada segundo a correlação de WILKE & CHANG (1955) válida para líquidos a baixas concentrações:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi_B \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{mV_A^{0,6}}$$

Em que,

$\varphi_B$  - fator de correção (2,6);

$\mu_B$  - viscosidade da solução (0,012 cP);

$T$  - temperatura de trabalho (K);

$M_B$  - Peso molecular do solvente (18u);

$V_A$  - Volume molar da lactose ( $0,6494 \text{ cm}^3/\text{L}$ )

Neste cálculo foi considerado a existências de poros retos e catalisador de alta porosidade, desta forma o fator de tortuosidade e a porosidade do catalisador assumiram valor unitário. Admitindo estas hipóteses, a difusividade efetiva e molecular foram

consideradas iguais. A taxa de consumo da lactose foi determinada através da inclinação da curva no intervalo de 0,5 horas.

Os valores para a constante de difusividade e variáveis peculiares a cada experimento encontram-se na Tabela 19.

TABELA 19 – Difusividade calculada e variáveis peculiares aos experimentos para o cálculo do módulo de Thiele modificado.

<i>Pressão (atm)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	$C_L^o$ (mmol/L)	$D_{AB}$ (cm <sup>2</sup> /s)x10 <sup>2</sup>	$r_L^o$ (mmol · h <sup>-1</sup> · L <sup>-1</sup> )
68	140	130,09	2,226	106,86
68	120	127,41	2,148	59,42
68	100	126,47	2,039	19,98
34	140	117,19	2,257	121,24
68	120	59,23	2,148	75,58
20	140	120,57	2,257	50,54

## **APÊNDICES**

I – Artigo publicado na Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes

II – Artigo enviado para publicação nos Anais da ABQ 2003

# VALORIZAÇÃO QUÍMICA DA LACTOSE DO SORO DE QUEIJO POR HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

Robison Silva de Santana<sup>1</sup>  
Sarah de Arruda Costa<sup>2</sup>  
Sônia Sousa de Melo Cavalcanti de Albuquerque<sup>3</sup>  
César Augusto Moraes de Abreu<sup>3</sup>

## RESUMO

Soro de queijo, com teores de lactose, tem sido processado por hidrogenação com o objetivo de produzir lactitol, adoçante de baixas calorias, representando esforço no sentido de agregar valor a este subproduto da indústria leiteira. Testes catalíticos com lactose em solução aquosa foram realizados, utilizando Ni suportado em carvão como catalisador. Posteriormente, aplicações do processo foram conduzidos usando soro de queijo parcialmente desproteínizado por tratamento térmico. Com soluções de lactose, foram obtidas conversões na ordem de 90% em condições mais econômicas comparadas aos utilizados atualmente. No processamento do soro de queijo, houve predomínio da hidrólise, produzindo glicose e galactose e, conseqüentemente, baixa produção de lactitol, evidenciando a necessidade de tratamento prévio à hidrogenação.

## ABSTRACT

Cheese whey, with the lactose fraction, has been processed by hydrogenation with the objective of producing lactitol, a low calorie sweetener. Particular emphasis was placed upon adding value to this waste product. Initially pure Lactose, in aqueous solution, was hydrogenated using nickel supported in activated carbon as catalyst. Subsequently experiments were conducted using heat-treated-partially deproteinised-whey. With lactose solutions, conversion was of the order of 90%, with significantly less stringent process parameters than normal. Processing cheese whey, glucose and galactose were produced preferentially to Lactitol; indicating that additional treatment is needed before the hydrogenation.

---

1 Aluno de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química

2 Aluna de graduação do Departamento de Engenharia Química

3 Professores Adjuntos do Departamento de Engenharia Química/UFPE

## INTRODUÇÃO

A produção de queijo origina elevados volumes de soro rico, principalmente, em lactose, proteínas e sais minerais. Cerca de 50% de todo o soro produzido não é aproveitado, sendo descartado sem nenhum tratamento. Um litro de soro possui uma DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) entre 30.000 e 60.000 mg de  $O_2$ , estando esses valores cerca de 100 vezes mais elevados que os do esgoto doméstico, causando assim uma séria poluição ambiental. Melhor que investir em um tratamento oneroso deste efluente é considerá-lo um subproduto e procurar processá-lo, resultando em produtos de maior valor agregado (Abreu, 1999).

Dentre os componentes do soro, a lactose é responsável por 80% da capacidade poluidora contra 20% da fração protéica, encontrando-se no leite em concentrações entre 4,8% a 5,2%. A lactose possui um poder adoçante seis vezes menor que a sacarose, representando um açúcar de muito interesse para a elaboração de produtos farmacêuticos, meios de cultura e ácido láctico. Grande parte dos adultos em certos grupos populacionais tem deficiência de lactase, enzima imprescindível para digerir a lactose, portanto a adição dessa substância aos alimentos é limitada, explicando assim, a necessidade de procurar novas alternativas para o uso da lactose (Zadow, 1984).

No presente trabalho, desenvolve-se a valorização da lactose, efetuada através da hidrogenação catalítica em reator de leito de lama em presença de Ni suportado em carvão como catalisador. O processo produz lactitol, poliol correntemente usado como adoçante granular em alimentos de baixas calorias. O lactitol pode ser produzido a partir da redução da lactose por  $NaBH_4$  (Abdel-Akher et al., 1951) ou hidrogenação catalítica (Guidini et al., 1983).

A figura 1 representa o sistema reacional de redução da lactose.

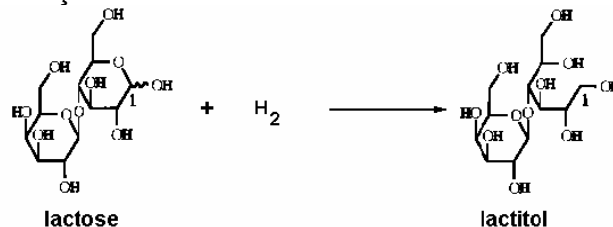


Figura 1 – Redução da lactose a lactitol por  $NaBH_4$  ou hidrogenação catalítica

O segundo método é o mais empregado industrialmente, utilizando Ni de Raney como catalisador a pressões iniciais elevadas, em torno de 102 atm (Hu et al., 1996), apresentando assim elevados custos de produção.

As características do lactitol, como adoçante granular, o faz um versátil ingrediente para alimentos de baixas calorias. Sua não higroscopicidade, o indica para uso em biscoitos e chicletes. Apresenta solubilidade semelhante à glicose, é estável em condições ácidas, alcalinas e a altas temperaturas de processamento. É um adoçante de baixas calorias não sendo metabolizado como um carboidrato que contribui para o ganho das quatro cal/g, característico dos açúcares. O lactitol é metabolizado no intestino grosso e produz apenas duas calorias por grama. Além disso, não induz a um aumento da taxa de glicose ou insulina no sangue, sendo adequado para o uso de diabéticos (Van Es et al., 1986). É um adoçante não gerador de cáries. Isto porque não é metabolizado via bactéria oral que quebram e fermentam os açúcares produzindo ácidos (Grenby et al., 1989);

Além do grande potencial para uso na indústria alimentícia, o lactitol pode ser processado gerando outros produtos. Scholnick & Linfield, 1977 demonstraram que surfactantes podem ser produzidos a partir da alquilação do lactitol. Lactitol foi consagrado superior a lactose e a sacarose

na preparação de bolhas de poliuretano rígido por conta da 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. Estas características aliadas às baixas calorias fornecidas fazem do lactitol um aditivo fundamental para o desenvolvimento de alimentos saudáveis e que tenham bom sabor. Ideal para atender a demanda crescente de alimentos dietéticos (Blankers, 1995).

## MATERIAL E MÉTODOS

Tendo em vista o processamento do soro de queijo por hidrogenação, em razão do seu conteúdo em lactose, testou-se a hidrogenação deste dissacarídeo em solução aquosa. A reação foi processada utilizando soluções a 5% de lactose pura sob diferentes condições de temperatura, pressão, quantidade de catalisador e pH. A melhor condição foi selecionada e aplicada ao soro de queijo após a parcial desproteínização por tratamento térmico.

### 1. Coleta do Soro de Queijo

Proveniente da fabricação do queijo coalho, o soro de queijo foi coletado em recipientes assépticos no laticínio Do Queijo Caseiro LTDA, cidade de Limoeiro/PE e trazidos ao laboratório em ambiente refrigerado.

### 2. Tratamento Térmico do Soro de Queijo.

Seguindo o mesmo princípio de fabricação do queijo ricota, o soro de queijo foi aquecido a uma taxa de 2<sup>o</sup>C/mim sob uma agitação de 200 RPM, num reator aberto encamisado, até atingir 90<sup>o</sup>C. A seguir, ajustou-se o pH do soro a 4,5 utilizando

ácido acético, interrompendo a agitação imediatamente. Foi efetuada a filtração e o filtrado foi reservado para a reação de hidrogenação da lactose.

### 3. Preparação do Catalisador de Ni/C

O Ni foi impregnado ao carvão ativo utilizando uma solução de NiNO<sub>3</sub> numa concentração de 20% do metal em relação a massa de carvão. O sistema foi submetido a agitação durante 72 horas. A seguir foi promovida a evaporação da fase aquosa em banho-maria acompanhado de uma secagem em estufa a 100<sup>o</sup>C durante 12 horas. O catalisador foi calcinado a 500<sup>o</sup>C sob uma corrente de argônio de 100 cm<sup>3</sup>/mim durante 5 horas. Em seguida foi efetuada a ativação do catalisador utilizando hidrogênio e argônio na proporção de 1:1 a 500<sup>o</sup>C durante 3 horas.

### 4. Reação de Hidrogenação da Lactose

500 ml da solução de lactose a 5% ou soro após tratamento foram inserido ao reator, contendo 7 g de catalisador, sob diferentes condições de pH (5,8, 7,0) temperatura (100<sup>o</sup>C, 120<sup>o</sup>C) e pressão inicial de hidrogênio (30 atm, 68 atm). A reação foi processada durante 6,5 horas, sendo retirada uma amostra a cada 45 minutos. Desta maneira, a relação % Lactose/% Catalisador de Ni situou-se em 3,6. O tempo de reação inclui a etapa de pré-aquecimento, prévia à temperatura de reação. A pressão referida corresponde a pressão inicial de hidrogênio no tempo inicial de reação.

### 5. Análises Químicas

A determinação de açúcares e lactitol foi efetuada utilizando a coluna Aminex HPX-87P acoplada ao cromatógrafo HPLC CG-480C. A determinação de proteínas antes e

após o tratamento térmico foi realizada no Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos, Departamento de Nutrição da UFPE.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Hidrogenação da Lactose

Experiências a diferente pH, temperatura e pressão permitiram encontrar a melhor condição para hidrogenação da lactose em solução aquosa, obtida a 120°C com 7g de catalisador, sob 50 atm, em agitação de 500 RPM, a pH=5.8. A Figura 2 ilustra os resultados obtidos em função do tempo de operação.

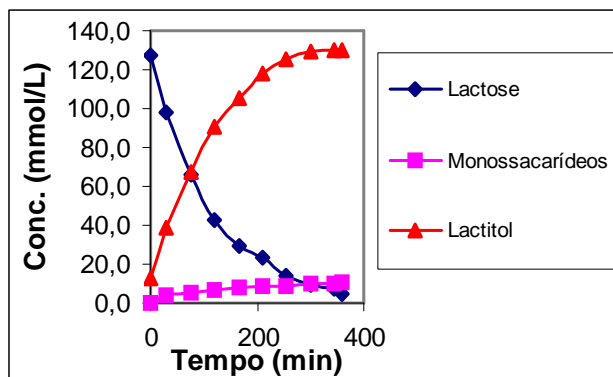


Figura 2 –Hidrogenação da lactose pura nas condições: 120°C, 50 atm, 7g de catalisador Ni/C, 500 RPM, pH=5.8

Nestas condições, no final do tempo de reação foram obtidos os teores em peso de aproximadamente, 90% de lactitol, 4% galactose, 4% de glicose e 2% de lactose, correspondendo assim, a um rendimento de 91% em relação ao lactitol. A reação de hidrogenação prevaleceu, com produção seletiva de lactitol, ocorrendo pouca hidrólise da lactose, a qual produz galactose e glicose. Evidenciou-se o bom desempenho do catalisador de Ni/C para hidrogenação. Observou-se ainda que a reação praticamente se estabiliza após completar 5,5 horas de reação. As presenças dos

polióis e monossacarídeos podem inibir, por adsorção, a finalização do processo.

Guidini et al., 1983 e Hu et al., 1996 estudaram esta reação e observaram que além da hidrólise, produzindo galactose e glicose, existia outra reação paralela, a epimerização, produzindo o isômero da lactose, a lactulose, a qual foi também hidrogenada, produzindo lactulitol, isômero do lactitol. Esta reação só ocorre em condições brandas acima de 120°C, pressão inicial superior a 100 atm. É favorecida pelo meio alcalino ou neutro e pela alta relação % Lactose/% Catalisador (acima de 3,7). Collet, 1993 também relata a reação de epimerização ocorrendo em condições acima de 130°C e 90 bar. Dentro dos limites de detecção da análise, não houve formação de lactulose haja vista as condições trabalhadas de leve acidez, pressão inicial inferior, relação % Lactose/% Catalisador semelhante (3,6) e temperatura de 120°C.

Guidini et al, 1983 obteve conversões ótimas próximas a 100% sob pressão inicial de 100 atm, 120°C, solução de 30 a 40% de lactose, 5h de reação e razão % Lactose/% catalisador de 3,7. No presente trabalho operou-se com a metade da pressão (50 atm), quantidade relativa de catalisador semelhante, obtendo-se um bom rendimento.

### 2. Tratamento Térmico do Soro de Queijo

Os teores de proteínas obtidos antes e depois do tratamento foram respectivamente 0.84% e 0.44%, correspondendo a remoção de 48 % das proteínas do soro de queijo, remanescendo aproximadamente 50% no soro destinado à reação. Esta remoção foi um pouco abaixo do esperado 62% (Patel, 1972), podendo ser otimizada baseado nas variáveis do processo. Os procedimentos tradicionais para aumentar a remoção das proteínas tais quais a adição de leite, sais de cálcio e ferro (Shahani, 1979 e Modler, 1977)

não são adequados, pois aumentaria o teor de sólidos dissolvidos, prejudicando a reação de hidrogenação da lactose (Guidini et al, 1983 e Hu et al, 1996). Análises cromatográficas antes e depois do tratamento térmico não revelaram os possíveis produtos da hidrólise (glicose e galactose), mantendo praticamente inalterado o teor de lactose no soro de queijo.

### 3. Hidrogenação da Lactose do Soro de Queijo

Ao contrário da hidrogenação da lactose pura, o processamento do soro de queijo evidenciou a ocorrência da reação de hidrólise com produção de lactitol reduzida. Na Figura 3 constata-se que após 270 minutos foram obtidos 32% de galactose, 31% de glicose, 4% lactitol e 33% de lactose. A baixa produção de lactitol pode estar relacionada, principalmente, à matéria nitrogenada remanescente que ocupa os sítios ativos do catalisador, competindo com a lactose. Esta permanecendo tem sua reação de hidrólise favorecida, inclusive pela ação do catalisador de Ni suportado em carvão, fornecendo glicose e galactose em solução. Guidini et al, 1983 encontrou resultados semelhantes na hidrogenação do soro permeado concentrado a 30% de lactose, sob 100 bar, 120°C e 5 horas de reação. Foi observada a influência significativa dos sais, proteínas e vitaminas no rendimento da reação. Hu et al, 1996 conseguiu 85,2 % de lactitol hidrogenando um soro permeado em condições um pouco mais severas em presença de sais, gorduras e proteínas. Ambos utilizaram níquel de Raney a altas pressões. Possivelmente bons resultados com o catalisador de Ni suportado em carvão poderão ser obtidos aperfeiçoando o processo de remoção de proteínas do soro de queijo, aliado à otimização das variáveis do processo.

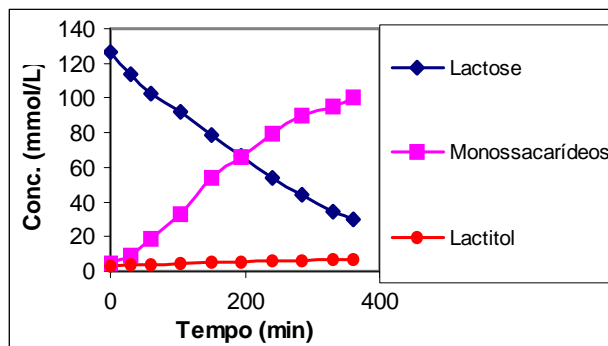


Figura 3 – Hidrogenação da lactose em solução aquosa nas condições: 120°C, 50 atm, 7g de catalisador Ni/C, 500 RPM, pH=5.8

### CONCLUSÕES

Tendo em vista o processamento do soro de queijo, operou-se a hidrogenação da lactose em presença de um catalisador de níquel, repercutindo em conversões de cerca de 90% da lactose pura e 30% da lactose do soro. Produções do polioli lactitol foram relevantes a 50 atm, 120°C e após 5 horas de reação. Reações paralelas de hidrólise foram observadas, competindo com a hidrogenação e produzindo galactose e glicose. O presente desenvolvimento converge para a valorização do soro de queijo, garantindo compatibilidade com o meio ambiente, através do processamento deste subproduto da indústria leiteira.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel Akher, M., Hamilon, J.K., Smith, F. - The reduction of sugar with sodium borohydride, J. Am. Chem. Soc., v. 73, p. 4691, 1951.
- Abreu, L. R. Tecnologia de Leites e Derivados, 1ª ed., Minas Gerais, pp. 112-115, 126-127, 1999.



- Blankers, I., Properties and Application of Lactitol, Food Technology, v. 49, n.1: p. 66, 1995.
- Collel, F., Cubiñá, I., Blankers, W., Lactitol: Un Nuevo Edulcorante Bajo en Calorias, Alimentaria, v. 30, n. 242, p. 39-45, 1993.
- Grenby, T.H., Philips, A., Mistry, M. Studies of the dental properties of lactitol compared with five other bulk sweeteners in vitro, Caries Research, v. 23, p. 315-319, 1989.
- Guidini, M., Papillon, D., Raphalen - Processing of whey: Synthesis of lactitol., Laif, v. 63, p. 443-462, 1983.
- 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, p. 3757-3762., 1996.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on food additives, IPCS Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants: Lactitol, Who Food Additives Series, series, p.82-94, 1983.
- Modler, H.W., Emmons, D.B., Journal of Dairy Science, Properties of Whey Protein Concentrate Prepared by Heating Under Acidic Conditions, v. 60, n.2, 1977.
- Patel, C.C., Ousley, T.J., Efect of various processing on yield of Ricotta Cheese, Journal of Dairy Science, v. 55, n.10, , 1972
- Scholnick, F., Linfield, W.N. – Lactose-derived surfactants (III): Fatty esters of oxyalkylated lactitol. J. Am. Oil Chem. Soc., v.54, n.10, p. 430, 1977.
- Shahani, K. M., Ricotta Cheese, New Zealand Journal of Dairy Science and Technology, v.14, n.2, p. 212, 1979.
- Van Es, A.J.H., DE Groot, L., Vogt, J.E. – Energy balances of eight volunteers fed on diets supplemented with either lactitol or saccharose. British Journal of Nutrition. v. 56, p. 545-554, 1986.
- Wilson, M., Hu, M., Kurth, M., Hsich, Y.L., Krochta, J.- Preparation and characterization of lactitol-based poly(ether polyol)s for rigid polyurethane foam, J. Appl. Polym. Set., v. 59, p. 1759-1768, 1996.
- Zadow, J. G., Lactose Properties and Uses, Journal Dairy of Science , v. 67, p.2654-79, 1984.

# VALORIZAÇÃO QUÍMICA DO SORO DE QUEIJO ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA LACTOSE

ROBISON SILVA DE SANTANA, CÉSAR AUGUSTO MORAES DE ABREU E SÔNIA  
SOUSA DE MELO CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, CEP 50740-521, Recife – Pernambuco –  
Brasil [silvasantana@yahoo.com.br](mailto:silvasantana@yahoo.com.br)

**SYNOPSIS.** – Santana, R.S., Abreu, C.A.M. & Albuquerque, S.S.M.C. 2003. **Chemical valorization of cheese whey by catalytic hydrogenation of lactose.** An. Assoc. Bras. Quím.

## ABSTRACT

Cheese whey, with the lactose fraction, has been processed by hydrogenation with the objective of producing lactitol, a low calorie sweetener. Particular emphasis was placed upon adding value to this waste product. Initially pure Lactose, in aqueous solution, was hydrogenated using nickel supported in activated carbon as catalyst. Subsequently experiments were conducted using heat-treated-partially deproteinised-whey, deproteinised-whey by adsorption and with demineralised whey. With lactose solutions, conversion was of the order of 90%, with significantly less stringent process parameters than normal. Processing cheese whey, after heat and adsorption treatment, glucose and galactose were produced preferentially then Lactitol. 85% of lactitol was produced after the deproteinization and demineralization of cheese whey.

Keywords: Hydrogenation, cheese whey, lactitol, lactose.

## INTRODUÇÃO

A produção de queijo origina elevados volumes de soro rico, principalmente, em lactose, proteínas e sais minerais. Cerca de 50% de todo o soro produzido não é aproveitado, sendo descartado sem nenhum tratamento. Um litro de soro possui uma DBO entre 30.000 e 60.000 mg de O<sub>2</sub>, estando esses valores cerca de 100 vezes mais elevados que os do esgoto doméstico, causando assim uma séria poluição ambiental. Melhor que investir em um tratamento oneroso deste efluente é considerá-lo um subproduto e procurar processá-lo, resultando em produtos de maior valor agregado [1].

Dentre os componentes do soro, a lactose é responsável por 80% da capacidade poluidora contra 20% da fração protéica, encontrando-se no leite em concentrações entre 4,8% a 5,2%. A lactose possui um poder adoçante seis vezes menor que a sacarose, representando um açúcar de muito interesse para a elaboração de produtos farmacêuticos, meios de cultura e ácido láctico. Grande parte dos adultos em certos grupos populacionais tem deficiência de lactase, enzima imprescindível para digerir a lactose, portanto a adição dessa substância aos alimentos é limitada, explicando assim, a necessidade de procurar novas alternativas para o uso da lactose [2].

No presente trabalho, desenvolve-se a valorização da lactose, efetuada através da hidrogenação catalítica em reator de leito de lama em presença de Ni suportado em carvão como catalisador. O processo produz lactitol, poliol correntemente usado como adoçante granular em alimentos de baixas calorias. O lactitol pode ser produzido a partir da redução da lactose por  $\text{NaBH}_4$  ou hidrogenação catalítica [3,4]. O segundo método é o mais empregado industrialmente, utilizando Ni de Raney como catalisador a pressões iniciais elevadas, em torno de 102 atm, apresentando assim elevados custos de produção [5].

As características do lactitol, como adoçante granular, o faz um versátil ingrediente para alimentos de baixas calorias. Sua não higroscopicidade, o indica para uso em biscoitos e chicletes. Apresenta solubilidade semelhante à glicose, é estável em condições ácidas, alcalinas e a altas temperaturas de processamento. Lactitol não induz a um aumento da taxa de glicose ou insulina no sangue, sendo adequado para o uso de diabéticos [6]. É um adoçante não gerador de cáries. Isto porque não é metabolizado via bactéria oral que quebram e fermentam os açúcares produzindo ácidos [7].

Além do grande potencial para uso na indústria alimentícia, o lactitol pode ser processado gerando outros produtos. Scholnick & Linfield, 1977 demonstraram que surfactantes podem ser produzidos a partir da alquilação do lactitol. Lactitol foi consagrado superior a lactose e a sacarose na preparação de bolhas de poliuretano rígido por conta da ausência da propriedade redutora e da alta estabilidade térmica [9]. Em comparação à sacarose, o

lactitol apresenta sabor semelhante e 40% do poder adoçante. Estas características aliadas às baixas calorias fornecidas fazem do lactitol um aditivo fundamental para o desenvolvimento de alimentos saudáveis e que tenham bom sabor. Ideal para atender a demanda crescente de alimentos dietéticos [10].

## **EXPERIMENTAL**

Objetivando o processamento do soro de queijo por hidrogenação, em razão do seu conteúdo em lactose, testou-se a hidrogenação deste dissacarídeo em solução aquosa. A reação foi processada utilizando soluções a 5% de lactose pura sob diferentes condições de temperatura e pressão. A melhor condição foi selecionada e aplicada ao soro de queijo após a parcial desproteínização por tratamento térmico. Devido aos resultados obtidos, tentativas de hidrogenação foram realizadas após aumentar o grau de desproteínização através de adsorção com carvão ativo e dessalinização do soro através de processo de troca iônica.

### **Coleta do Soro de Queijo**

Proveniente da fabricação do queijo coalho, o soro de queijo foi coletado em recipientes assépticos no laticínio Do Queijo Caseiro LTDA, cidade de Limoeiro/PE e trazidos ao laboratório em ambiente refrigerado.

### **Tratamento Térmico do Soro de Queijo.**

Seguindo o mesmo princípio de fabricação do queijo ricota, o soro de queijo foi aquecido a uma taxa de

2<sup>o</sup>C/mim sob uma agitação de 200 RPM, num reator aberto encamisado, até atingir 90<sup>o</sup>C. A seguir, ajustou-se o pH do soro a 4,5 utilizando ácido acético, interrompendo a agitação imediatamente. Foi efetuada a filtração e o filtrado foi reservado para a reação de hidrogenação da lactose.

Adsorção das proteínas do soro de queijo.

700 ml de soro de queijo pós-tratamento térmico foram submetidos à agitação em presença de 10% de carvão ativo durante 24 horas. A seguir o soro foi filtrado e reservado para a reação. Foram retiradas amostras para a determinação do teor de proteínas e lactose antes e após o tratamento adsorativo.

Dessalinização do soro de queijo.

600 ml de soro após tratamento térmico e adsorativo foram submetidos a agitação em presença de 100 ml de resina catiônica Lewatit S 1428, previamente ativada, durante 1 hora. A seguir, efetuou-se o mesmo tratamento utilizando a resina aniônica Lewatit S 3428. Após a remoção dos sais, o soro foi reservado para a reação nas condições ótimas do processo.

Preparação do catalisador de Ni/C

O Ni foi impregnado ao carvão ativo utilizando uma solução de NiNO<sub>3</sub> numa concentração de 20% do metal em relação a massa de carvão. O sistema foi submetido a agitação durante 72 horas. A seguir foi promovida a evaporação da fase aquosa em banho-maria acompanhado de uma secagem em estufa a 100<sup>o</sup>C durante

12 horas. O catalisador foi calcinado a 500<sup>o</sup>C sob uma corrente de argônio de 100 cm<sup>3</sup>/mim, durante 5 horas. Em seguida foi efetuada a ativação do catalisador utilizando hidrogênio e argônio na proporção de 1:1 a 500<sup>o</sup>C durante 3 horas.

Reação de hidrogenação da lactose

500 ml da solução de lactose a 5% ou soro após tratamento foram inserido ao reator, contendo 7 g de catalisador, sob diferentes condições temperatura (100<sup>o</sup>C, 120<sup>o</sup>C e 140<sup>o</sup>C) e pressão inicial de hidrogênio (10 atm, 20 atm, 50 atm). A reação foi processada durante 6,0 horas, sendo retirada uma amostra a cada 45 minutos. Desta maneira, a relação % Lactose/% Catalisador de Ni situou-se em 3,6. O tempo de reação inclui a etapa de pré-aquecimento, prévia à temperatura de reação. A pressão referida corresponde à pressão inicial de hidrogênio no tempo inicial de reação.

Análises químicas

A determinação de açúcares e lactitol foi efetuada utilizando a coluna Aminex HPX-87P acoplada ao cromatógrafo HPLC CG-480C. A determinação de proteínas antes e após o tratamento térmico foi realizada no Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos, Departamento de Nutrição da UFPE.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 1. Hidrogenação da lactose em solução aquosa

Experiências a diferentes, temperaturas e pressões permitiram encontrar a melhor condição para hidrogenação da lactose em solução aquosa, obtida a 120°C sob 50 atm de pressão, utilizando 7g de catalisador, em agitação de 500 RPM, a pH=5.8. A Figura 1 ilustra os resultados obtidos em função do tempo de operação.

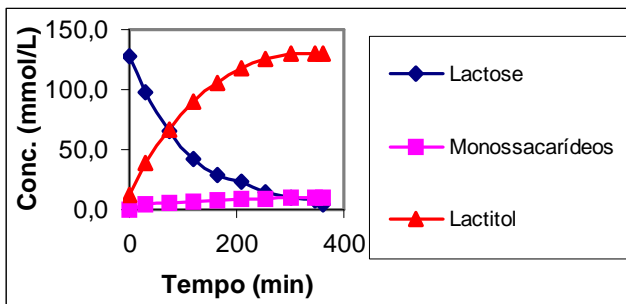


FIG.1–Hidrogenação da lactose pura nas condições:

120°C, 50 atm, 7g de catalisador Ni/C, 500 RPM, pH=5.8

Nestas condições, no final do tempo de reação foram obtidos os teores em peso de aproximadamente, 90% de lactitol, 4% galactose, 4% de glicose e 2% de lactose, correspondendo assim, a um rendimento de 91% em relação ao lactitol. A reação de hidrogenação prevaleceu, com produção seletiva de lactitol, ocorrendo pouca hidrólise da lactose, a qual produz galactose e glicose. Evidenciou-se o bom desempenho do catalisador de Ni/C para hidrogenação. Observou-se ainda que a reação praticamente se estabiliza após completar 5,5 horas de reação. As presenças dos polióis e monossacarídeos podem inibir, por adsorção, a finalização do processo.

Guidini et al., 1983 e Hu et al., 1996 estudaram esta reação e observaram que além da hidrólise, produzindo galactose e glicose, existia outra reação paralela, a epimerização, produzindo o isômero da lactose,

a lactulose, a qual foi também hidrogenada, produzindo lactulitol, isômero do lactitol. Esta reação só ocorre em condições brandas acima de 120°C, pressão inicial superior a 100 atm. É favorecida pelo meio alcalino ou neutro e pela alta relação % Lactose/% Catalisador (acima de 3,7). Collet, 1993 também relata a reação de epimerização ocorrendo em condições acima de 130°C e 90 bar. Dentro dos limites de detecção da análise, não houve formação de lactulose haja vista as condições trabalhadas de leve acidez, pressão inicial inferior, relação % Lactose/% Catalisador semelhante (3,6) e temperatura de 120°C.

Guidini et al, 1983 obteve conversões ótimas próximas a 100% sob pressão inicial de 98,7 atm, 120°C, solução de 30 a 40% de lactose, 5h de reação e razão % Lactose/% catalisador de 3,7. No presente trabalho operou-se com a metade da pressão (50 atm), quantidade relativa de catalisador semelhante, obtendo-se um bom rendimento.

## 2. Tratamento Térmico do Soro de Queijo

Os teores de proteínas obtidos antes e depois do tratamento foram respectivamente 0.84% e 0.44%, correspondendo a remoção de 48 % das proteínas do soro de queijo, remanescendo aproximadamente 50% no soro destinado à reação. Esta remoção foi um pouco abaixo do esperado 62%, podendo ser otimizada baseado nas variáveis do processo [12]. Análises cromatográficas antes e depois do tratamento térmico não revelaram os possíveis produtos da hidrólise (glicose e galactose),

mantendo praticamente inalterado o teor de lactose no soro de queijo.

### 3. Adsorção das proteínas do Soro de Queijo

Determinações dos teores de proteínas antes e após o tratamento adsorativo revelaram a remoção de 81% das proteínas que remanesciam após o tratamento térmico, deixando o soro com apenas 0,1%. Devido à ausência de referências a este respeito, foi utilizada uma quantidade de carvão ativo muito elevada (10%), causando também remoção de lactose (41%). Torna-se imprescindível à otimização das variáveis do processo no sentido tornar viável esta etapa.

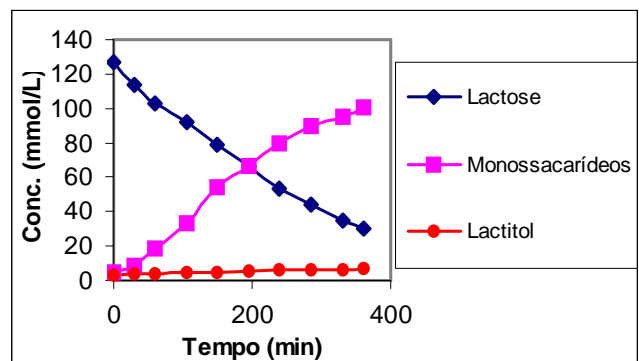
### 4. Dessalinização do soro de queijo

As condutividades elétricas medidas antes e após o processo foram 9470 e 590  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , evidenciando a redução do conteúdo salino no soro de queijo.

### 5. Hidrogenação da lactose do soro de queijo após tratamento térmico.

Ao contrário da hidrogenação da lactose pura, o processamento do soro de queijo evidenciou a ocorrência da reação de hidrólise com produção de lactitol reduzida. Na Figura 2 constata-se que após 350 minutos foram obtidos 38% de galactose, 37% de glicose, 5% lactitol e 20% de lactose. A baixa produção de lactitol pode estar relacionada à matéria nitrogenada remanescente e à presença dos sais que ocupam os sítios ativos do catalisador, competindo com a lactose. Esta

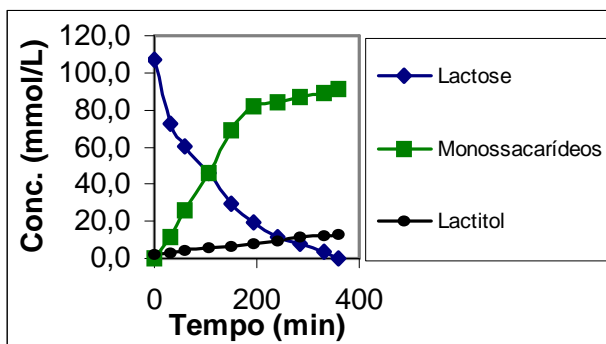
permanecendo tem sua reação de hidrólise favorecida, inclusive pela ação do catalisador de Ni suportado em carvão, fornecendo glicose e galactose em solução. Guidini et al, 1983 encontrou resultados semelhantes na hidrogenação do soro permeado concentrado a 30% de lactose, sob 100 bar, 120<sup>0</sup>C e 5 horas de reação. Foi observada a influência significativa dos sais, proteínas e vitaminas no rendimento da reação. Hu et al, 1996 conseguiu 85,2 % de lactitol hidrogenando um soro permeado em condições um pouco mais severas em presença de sais, gorduras e proteínas. Ambos utilizaram níquel de Raney a altas pressões.



**FIG.2**–Hidrogenação da lactose do soro de queijo após tratamento térmico nas condições: 120<sup>0</sup>C, 50 atm, 7g de catalisador Ni/C, 500 RPM, pH=5.8

### 6. Hidrogenação da lactose do soro de queijo após adsorção das proteínas.

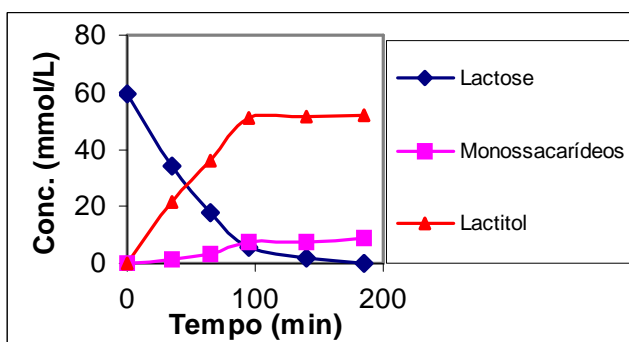
Foi conduzida nas mesmas condições anteriores, produzindo ao final da reação 12% de lactitol, 45% galactose e 43% de glicose. A figura 3 apresenta os resultados obtidos no qual a baixa produção de lactitol evidencia a necessidade da remoção dos sais do soro de queijo.



**FIG.3** –Hidrogenação da lactose do soro de queijo após adsorção das proteínas nas condições: 120<sup>o</sup>C, 50 atm, 7g de catalisador Ni/C, 500 RPM, pH=5.8

7. Hidrogenação da lactose do soro de queijo após dessalinização.

Devido a perdas de lactose durante o processo de adsorção com carvão ativo, o sistema reacional entrou em equilíbrio após 150 minutos, produzindo 85% de lactitol, 8% galactose e 7 % de galactose. A figura 4 apresenta os resultados obtidos. Guidini et al levou a quase 100% de conversão a lactitol um soro permeado desmineralizado nesta mesma temperatura a 98.7 atm, durante 5 horas.



**FIG.4**–Hidrogenação da lactose do soro de queijo após dessalinização nas condições: 120<sup>o</sup>C, 50 atm, 7g de catalisador Ni/C, 500 RPM, pH=5.8

## CONCLUSÕES

Objetivando a produção de lactitol a partir do soro de queijo, é imprescindível a remoção de sais e proteínas, responsáveis pelo preenchimento dos sítios ativos. O catalisador de Ni/C apresentou boa seletividade e atividade a pressões reduzidas comparadas à literatura. O tratamento térmico efetuado mostrou-se adequado por não promover a hidrólise da lactose, porém insuficiente. É necessária a otimização das variáveis na etapa de desproteinização do soro por adsorção no sentido de reduzir a perda de lactose.

## REFERÊNCIAS

1. Abreu, L. R. 1999. Tecnologia de Leites e Derivados, Universidade Federal de Lavras, p. 126-127, Minas Gerais.
2. Zadow, J. G. 1984. J Dairy Sci., 67, 2654-79.
3. Abdel A.M., Hamilon J.K. e Smith, F. 1951. J. Am. Chem. Soc., 73, 4691.
4. Guidini, M. e Papillon, D.R. 1983. Laif, 63, 443-462.
5. Hu, M. et al. 1996. J. Agric. Food Chem., 44, 3757-3762..
6. Van Es, A.J.H. e DE Groot, L.,V. 1986. British J. Nutrition, 56, 545-554.

7. Grenby, T.H., Philips, A. e Mistry, M. 1989. Caries Res., 23, 315-319.
8. Scholnick, F. e Linfield, W.N. 1977. J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 10, 4309.
9. Wilson, M. et al. 1996. J. Appl. Polym. Set., 59, 1759-1768,.
10. Blankers, I., 1995. Food Tech., 49, 1, 66.
11. Collel, F., Cubiñá, I. e Blankers, W. 1993. Alimentaria, 30, 242, 39-45.
12. Patel, C.C. e Ousley, T.J. 1972. J. Dairy Sci., 55, 10, 394,