

## Modelado Cinético y Evaluación de Catalizadores Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N y Ni-Mo/C en la Reacción de Hidrogenación de Lactosa

Janine R. G. Vieira\*, João F. de Sousa, Jackson A. de Oliveira y Carlson P. de Souza  
Universidad Federal de Río Grande del Norte, Programa de Posgrado en Ingeniería Química,  
Avenida Salgado Filho 3.000, Lagoa Nova - 59078-970 - Natal - RN – Brasil.  
(e-mail: janineeq@hotmail.com)

\* Autor a quien se debe dirigir la correspondencia

*Recibido Dic. 30, 2009; Aceptado Feb. 22, 2010; Versión Final recibida Abr. 13, 2010*

---

### Resumen

El objetivo de este estudio fue evaluar los catalizadores Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N y Ni-Mo/C en la hidrogenación catalítica de lactosa para obtención de lactitol. Los experimentos de hidrogenación se realizaron en autoclave agitada mecánicamente a 500 rpm, 120 °C y 68 atm, utilizando una solución de lactosa comercial, solución de suero de queso bruto y solución de suero de queso tras adsorción de proteínas y de iones cloruros. El contenido de proteínas y de iones cloruros disminuyó, mediante coagulación con quitosana y desmineralización por cambio iónico, respectivamente. Además, se hicieron pruebas modificando el pH, en medio ácido (3.5) y básico (8). El mejor rendimiento en lactitol fue del 46% con Mo<sub>2</sub>C a pH 8. Los resultados obtenidos en los experimentos de hidrogenación se modelaron usando la cinética de Langmuir-Hinshelwoold. Los resultados experimentales de concentración de lactosa y lactitol concuerdan razonablemente bien con los previstos por el modelo.

*Palabras clave: modelado cinético, catalizadores, hidrogenación, lactosa, quitosana*

## Kinetic Modeling and Assessment of Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N and Ni-Mo/C Catalysts in the Hydrogenation Reaction of Lactose

### Abstract

The purpose of this study was evaluating Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N and Ni-Mo/C catalyzers in the catalytic hydrogenation of lactose to obtain lactitol. Hydrogenation experiments were done at 120°C and 68 atm. in a batch autoclave using mechanical agitation at 500 rpm, with a solution of commercial lactose, serum solution of raw cheese and serum solution after protein and chloride ion adsorption. Protein and chloride ion levels decreased through chitosan coagulation and ion exchange demineralization, respectively. Furthermore, the pH was also tested in acidic (3.5) and basic medium (8). The best lactitol yield was 46% with Mo<sub>2</sub>C at pH 8 using commercial lactitol. The hydrogenation results obtained in the experiments were modeled by the Langmuir-Hinshelwood kinetics. The experimental results of lactose and lactitol concentration were similar to those predicted by the model.

*Keywords: kinetic modeling, hydrogenation, catalysts, lactose, chitosan*

## INTRODUCCIÓN

La producción de lactitol, producto derivado de la lactosa, es una alternativa viable para aprovechamiento del suero de queso. Este poliól se obtiene a través de la hidrogenación catalítica de lactosa y muy usada en la industria química, alimenticia y farmacéutica, debido a ventajas tales como su bajo poder calórico, no cariogénico y no es prohibido para diabéticos (Kuusisto et. al., 2008).

Los carburos de metales de transición son asociaciones intersticiales formadas por la incorporación de carbono (C) en los huecos de una red constituida por átomos del metal de transición. Tales materiales pueden ser usados en aplicaciones que impliquen condiciones severas de presión y temperatura. Además, tienen otras ventajas, tales como alta dureza (> 2.000 kgf/cm<sup>2</sup>), alta fuerza de tensión (> 300 GPa), alto punto de fusión (> 3.300 K), son estables térmicamente y son resistentes a la corrosión. Esto demuestra características importantes que pueden colocarles como una nueva generación de catalizadores capaces de acelerar reacciones generadoras de productos químicos y combustibles.

Levy y Boudart (1973), observaron que los carburos de metales de transición, en especial los de molibdeno y de wolframio, tienen propiedades catalíticas similares a las de metales nobles del grupo VIII de la tabla periódica. A partir de esos estudios está aumentando el interés por los carburos metálicos como alternativa barata a los metales nobles en reacciones de catálisis heteróclita. Entre los carburos de metales de transición los de molibdeno son los mas atractivos, debido su alta actividad catalítica en procesos del hidrógeno tales como la hidrogenación, la hidrogenitrogenación y reacciones de reforma de hidrocarburos (Liu et. al., 2008).

Los carburos de metales de transición tienen, en comparación con catalizadores de metal noble, la ventaja de menor costo y mayor tolerancia al azufre, pero, sin embargo, la utilidad de esos materiales como catalizadores todavía está en estudio. Carburos y nitruros se preparan habitualmente por reacción a temperatura programada (TPR) y métodos de preparación tales como rampa de calentamiento, gases de alimentación, temperatura final de síntesis así como el tipo de soporte son variables a ser estudiadas, para mejorar la eficiencia del proceso de hidrotatamiento. (Espinosa et. al. 2008; Polo y Brito, 2008).

En el presente trabajo se desarrolla el proceso de hidrogenación de lactosa y se evalúa la actividad catalítica de carburos y nitruros de molibdeno sintetizados, para producir lactitol. Además, se estudia la influencia de proteínas e iones cloruros en la actividad catalítica de carburos. Jerônimo (2003) y Santanta (2003) encontraron tales influencias en procesos de hidrogenación catalítica, empleando catalizadores de níquel. Según esos autores, proteínas y iones cloruros presentan acción inhibitoria en catalizadores metálicos, compitiendo de forma directa por los sitios activos, envenenando el catalizador. Proteínas de suero fueron sido extraídas usando quitosana comercial como agente coagulante. Los iones cloruros son añadidos a la leche, en la forma de cloruro de sodio, como agente corrector, para dar sabor al queso y auxiliar en la prevención del desarrollo de algunos microorganismos, siendo que, parte de ellos migran hacia el suero. En el presente artículo la concentración de esos iones fue reducida mediante el empleo de columnas de intercambio iónico. Además, según Kuusisto et al. (2007) el potencial catalítico puede ser afectado por el pH. Valores altos de pH favorecen la adsorción de lactosa en la superficie del catalizador y disminuye su desactivación causada por reacciones paralelas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Síntesis de los carburos*

Los carburos y nitruros fueron sintetizados en el dispositivo experimental representado en la figura 1. Las reacciones entre el precursor y la mezcla de gases se realizaron en horno resistivo bipartito, compuesto de un reactor de lecho fijo de alúmina de 3,5 cm de diámetro externo y 80 cm de largo. Al final de la reacción, los carburos se mantuvieron en atmósfera inerte de argón hasta su retirada a la temperatura ambiente.

*Síntesis del carburo de molibdeno – Mo<sub>2</sub>C*

El carburo de molibdeno fue preparado utilizando el precursor heptamolibdato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]. Se depositaron dos gramos de muestra del precursor en la navícula y fueron introducidas hasta el centro del horno. Luego, tras el cierre del horno, se realizó una purga durante 5 minutos en atmósfera de argón, para eliminación de trazas de oxígeno. Posteriormente, el sistema fue calentado hasta temperatura final de 660 °C, con velocidad de calentamiento de 5°C/min, permaneciendo en esta isoterma durante 180 minutos, bajo flujo de una mezcla carburante conteniendo 5% de CH<sub>4</sub> y 95 % de H<sub>2</sub> y caudal total de 15 L/hora. La síntesis del catalizador termina con la reducción del material.

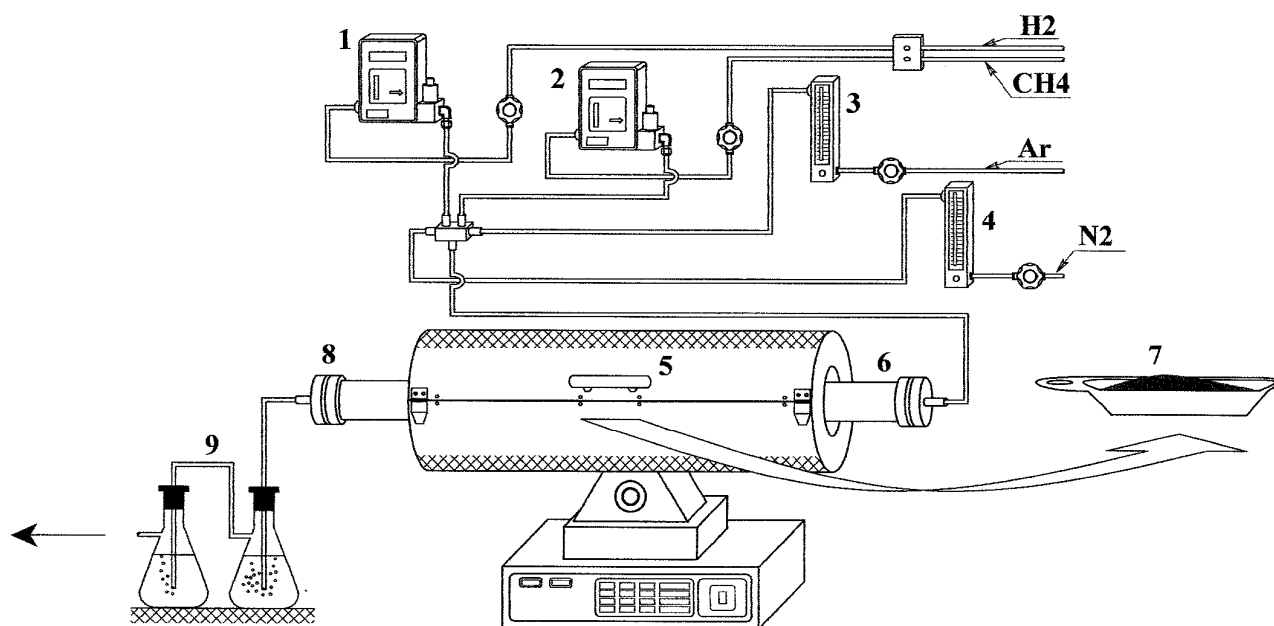


Fig.1: Dispositivo experimental para síntesis de carburos. 1,2) controlador de flujo másico para metano e hidrógeno; 3,4) rotámetro para argón y nitrógeno 5) horno resistivo bipartito; 6) reactor; 7) navícula de alúmina; 8) láminas de separación y 9) burbujeadores de gas.

*Síntesis del nitruro de molibdeno-Mo<sub>2</sub>N*

La síntesis del nitruro de molibdeno fue realizada sometiendo 0,5 g del precursor heptamolibdato de amonio al flujo de una mezcla carburante constituida por 20 % de N<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> (v/v) y caudal total de 15 L/hora. El sistema fue calentado hasta la temperatura de 700 °C, con velocidad de calentamiento de 1°C/min y plató de 180 minutos para reducción del material.

*Síntesis del carburo bimetálico de níquel y molibdeno - Ni-Mo/C*

El carburo Ni-Mo soportado en carbón activado fue sintetizado por impregnación húmeda de la sal con el soporte. La muestra fue preparada utilizándose una solución de agua desionizada, nitrato de níquel [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] y heptamolibdato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] con 20 % de metal en relación al soporte y razón de masas Ni/Mo = 1:1. El pH de la mezcla fue corregido para 7 y enseguida la muestra fue sometida inmediatamente a agitación durante 72 horas y posterior evaporación de la fase acuosa, seguida de secado en estufa a 100 °C durante 24 horas. El carburo fue obtenido a partir de la reacción gas-sólido empleando el método de reacción a temperatura programada (RTP). Dos gramos de muestra fueron depositados en la navícula e introducidos en el tubo de alúmina, empleando un flujo de una mezcla carburante constituida de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (1/5 v/v), con caudal total de 100 L/min. El sistema fue calentado hasta temperatura final de 700 °C, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min e isoterma de 75 minutos.

*Caracterización de los carburos*

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los carburos preparados fueron obtenidos en difractómetro Shimadzu, modelo XRD-6000, empleando el método del polvo y radiación CuK $\alpha$ . Los ángulos de difracción ( $2\theta$ ) fueron escaneados en un rango de 5 a 100°. Las micrografías de las muestras (MEV) fueron obtenidas en microscopio electrónico Shimadzu SSX-550, con ampliación hasta 20.000 veces una porción de sólido, depositado en cinta adhesiva de carbono fijada en la puerta muestra.

*Extracción de proteínas del suero de queso*

Los ensayos de coagulación/floculación para reducción de proteínas fueron realizados empleando una solución acuosa de quitosana de alta pureza, suministrada por el laboratorio Sigma-Aldrich. Las variables estudiadas fueron pH de la muestra y dosificación de quitosana, acorde a la Tabla 1.

Tabla1: Niveles operacionales estudiados en los ensayos de coagulación/floculación.

pH	Dosificación (mg/L suero)
4,5	100
5,25	250
6,0	400

El pH de la muestra fue ajustado para el nivel operacional a ser estudiado, mediante adición de ácido acético glaciar. Para cada prueba se produjo agitación durante 2 minutos a 100 rpm, para obtención de una mejor distribución de quitosana, y agitación durante 3 minutos a 10 rpm, para flocular sin romper los flóculos formados. Además, fue adoptado un tiempo de decantación de 3 horas. Al final del tiempo de ensayo, se succionaba el material con pipetas de vidrio y posterior colado en papel de filtro cualitativo.

*Desalinización del suero de queso*

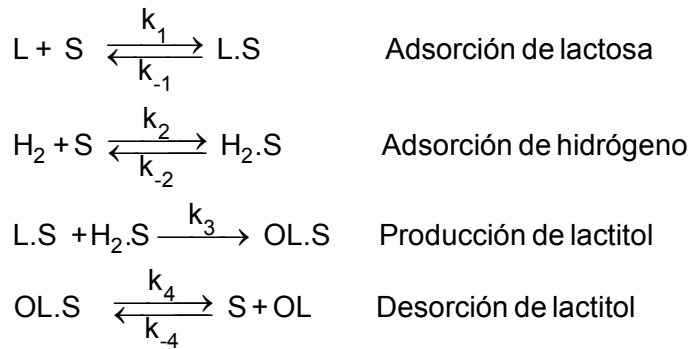
Para el proceso de desalinización del suero, se montó una columna graduada, hecha de polipropileno, de 500 mL y 4 cm de diámetro interno, empaquetada con resina catiónica Lewatit S1467 y aniónica Lewatit S4328. Aproximadamente 3L de suero desproteínizado alimentaron la columna por su parte superior, con un caudal optimizado de 122 mL/min. En la salida de la columna se evaluó la conductividad del suero y el pH.

*Actividad catalítica*

Los experimentos fueron realizados en autoclave agitada mecánicamente con capacidad para 1000 mL, procesándose 360 mL de una solución de lactosa comercial P.A. al 5% y una masa de 5 gramos de carburos Mo<sub>2</sub>N en pH = 4,5; Ni-Mo/C en pH =7, Mo<sub>2</sub>C en pH = 3,5 y 8, respectivamente, tras ajuste con hidróxido de amonio. También fueron realizados ensayos considerando la lactosa de suero de queso bruto en pH = 6,4 y suero de queso, tras reducción de las proteínas e iones cloruros en pH = 6,5 utilizando el carburo bimetálico Ni-Mo/C en las mismas condiciones empleadas para la lactosa comercial. En todos los ensayos catalíticos, la reacción fue realizada cerrada para las fases líquida y sólida (partículas catalíticas) y semi-continuo para la fase gaseosa. Para operación fue fijada velocidad de agitación de 500 rpm, temperatura de 120 °C y presión de hidrógeno de 68 atm. Las muestras colectadas fueron analizadas por HPLC en columna de carbohidratos Aminex 87-P.

**MODELADO CINÉTICO**

En el esquema presentado a continuación, se describen las etapas de adsorción, reacción química y desorción, representando el mecanismo que involucra interacción en sitios activos (S) vecinos, con formación de productos (Santana, 2003):



Siendo L, OL, H<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>.S, L.S y OL.S representan, respectivamente, las especies lactosa, lactitol, hidrógeno, sitios libres y sitios ocupados del catalizador.

La cinética de cada reacción heterogénea, que incluye etapas de adsorción, desorción y reacción química, se identifican con los modelos del tipo Langmuir-Hinshelwood. Para las cuatro etapas presentadas con anterioridad, las velocidades de adsorción, desorción y reacción son destacadas a continuación:

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

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

$$r_3 = k_3 \cdot \theta_L \cdot \theta_{H_2} \quad (3)$$

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

Siendo k<sub>n</sub> y k<sub>-n</sub> las constantes de velocidad de adsorción, desorción y reacción, y θ<sub>L</sub>, θ<sub>H<sub>2</sub></sub> y θ<sub>OL</sub> las fracciones de sitios ocupados por los componentes de la reacción.

Desarrollando los balances molares para cada especie presente en el sistema de reacción se obtiene, para lactosa:

$$V \cdot \frac{dC_L}{dt} = (-r_1) \cdot m_{cat} \quad (5)$$

Para el lactitol:

$$V \cdot \frac{dC_{OL}}{dt} = (r_4) \cdot m_{cat} \quad (6)$$

Para el H<sub>2</sub> se consideró que él se mantiene a concentración constante, por estar en exceso, es decir:

$$V \cdot \frac{dC_{H_2}}{dt} = 0 \quad (7)$$

Para lactosa enlazada al sitio:

$$V [S_T] \cdot \frac{d\theta_L}{dt} = m_{cat} (r_1 - r_3) \quad (8)$$

Para el lactitol enlazado al sitio:

$$V [S_T] \cdot \frac{d\theta_{OL}}{dt} = m_{cat} (r_3 - r_4) \quad (9)$$

Para el H<sub>2</sub> enlazado al sitio:

$$V[S_T] \cdot \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = m_{cat}(r_2 - r_3) \quad (10)$$

Siendo [S<sub>T</sub>] la concentración total de sitios, que es admitida como constante en el sistema y las fracciones de sitios ocupados, están dadas por:

$$\theta_L = \frac{[L.S]}{[S_T]} \quad (11)$$

$$\theta_{OL} = \frac{[OL.S]}{[S_T]} \quad (12)$$

$$\theta_{H_2} = \frac{[H_2.S]}{[S_T]} \quad (13)$$

Siendo [L.S], [OL.S] y [H<sub>2</sub>.S] las concentraciones de sitios ocupados, respectivamente, por las especies lactosa, lactitol e hidrógeno.

El modelo matemático fue desarrollado basándose en el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) formado por las ecuaciones (5) a (10). Se admiten cinéticas de reacción, dadas por las ecuaciones (1) a (4). Las condiciones iniciales del sistema de EDOs son dadas acorde consideraciones presentadas a continuación. La reacción ocurre a partir de una concentración inicial dada de lactosa:

$$C_L(0) = C_{Li} \quad (14)$$

Se admite que la concentración inicial de lactitol es igual al valor experimental inicial:

$$C_{OL}(0) = C_{OLi} \quad (15)$$

La concentración inicial de hidrógeno fue calculada basándose en la concentración de gases reales:

$$C_{H_2}(0) = \frac{P}{Z.R.T} \quad (16)$$

Siendo P la presión del gas en el sistema, la cual es mantenida constante, T la temperatura de reacción, que también es constante, Z es el factor de compresibilidad del H<sub>2</sub> y R es la constante universal de los gases.

Para resolver el modelo matemático propuesto, a partir de las condiciones iniciales presentadas, se implementó un código en Fortran y se empleó el método de Runge-Kutta de 4<sup>º</sup> orden. Los parámetros cinéticos del modelo (k<sub>1</sub>/k<sub>-1</sub>, k<sub>2</sub>/k<sub>-2</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub>/k<sub>-4</sub>) fueron evaluados minimizando la suma de los cuadrados de la función objetivo, presentada a continuación:

$$\text{Mín } F_o \therefore F_o = \sum_{i=1}^{n_{exp}} (C_{Li}^{exp} - C_{Li}^{calc})^2 + \sum_{i=1}^{n_{exp}} (C_{OLi}^{exp} - C_{OLi}^{calc})^2 \quad (17)$$

Siendo n<sub>exp</sub> es el número de datos experimentales; C<sub>L</sub> es la concentración de lactosa; C<sub>OL</sub> es la concentración de lactitol. Los índices sobrescritos "exp" y "calc" representan, respectivamente, los datos experimentales y los valores calculados por el modelo. Para minimizar la función objetivo (F<sub>o</sub>),

se empleó el método estocástico basado en enjambre de partículas (Particle Swarm Optimization - Pso), propuesto por (Kennedy et. al., 1995).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los carburos

En la figura 2 se presentan las caracterizaciones en análisis DRX de los carburos Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N y Ni-Mo/ carbón activado. Las muestras evidenciaron perfiles de cristalinidad con picos característicos del metal, visualizados en la escala 2θ a lo largo de 5 a 100°.

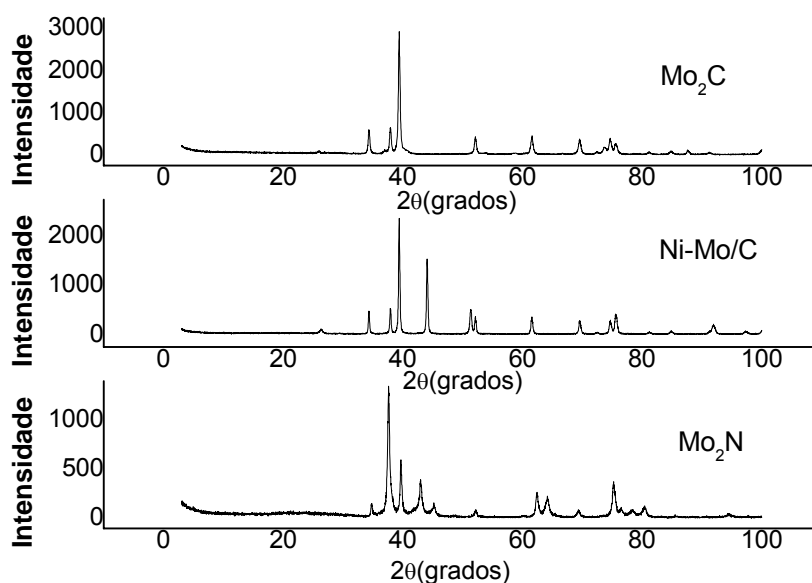


Fig. 2: Difractogramas Mo<sub>2</sub>N ; Mo<sub>2</sub>C y Ni-Mo/C

En las figuras 3, 4, 5, 6 y 7 se presentan las micrografías del precursor heptamolibdato de amonio molido y tamizado (400#), carbón activado tamizado (100#) y de los carburos obtenidos tras la descomposición-reducción.

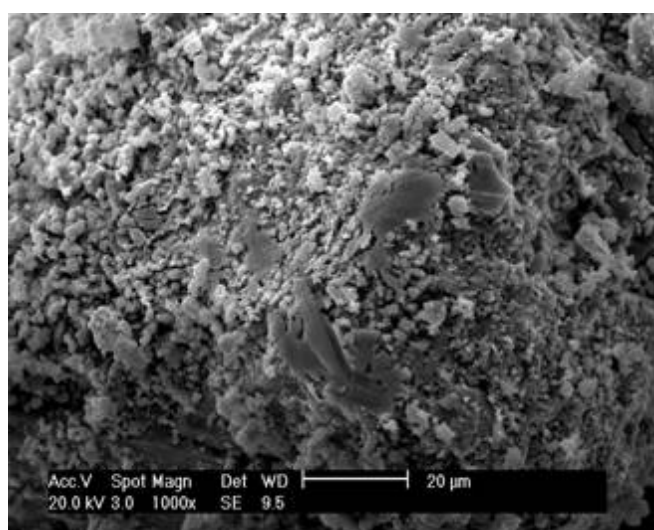


Fig. 3: Difractograma del MEV del heptamolibdato de amonio molido y tamizado (400#), aumentado en 1000x

A través de los análisis de MEV fue posible visualizar la morfología de los catalizadores. En la figura 4 se puede constatar que el soporte carbón activado se presenta con macro y, predominantemente, con microporos, lo que lo caracteriza como un sólido poroso y, consecuentemente, con elevada área superficial.

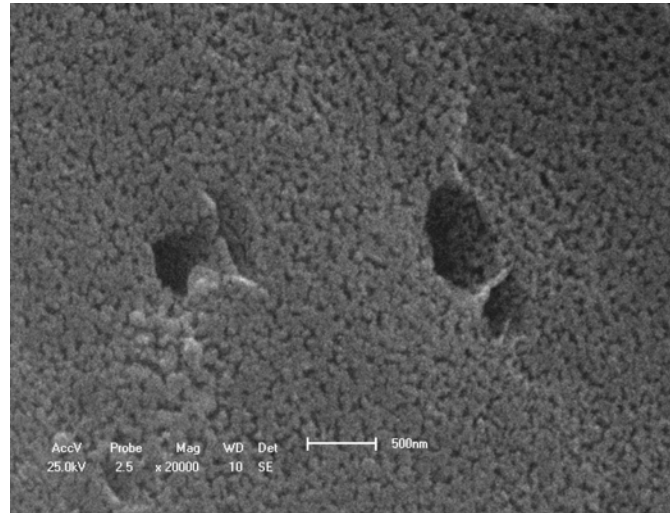


Fig. 4: Micrografía obtenida para el carbón activado, aumentada en 20.000x

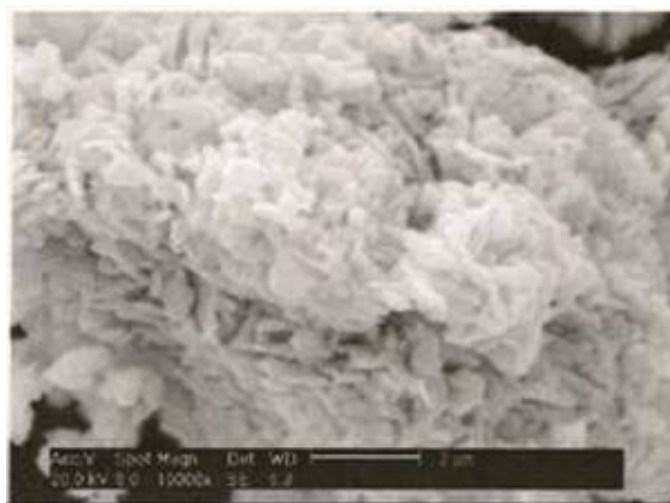


Fig. 5: Micrografía obtenida para Mo<sub>2</sub>C, aumentada en 10.000x

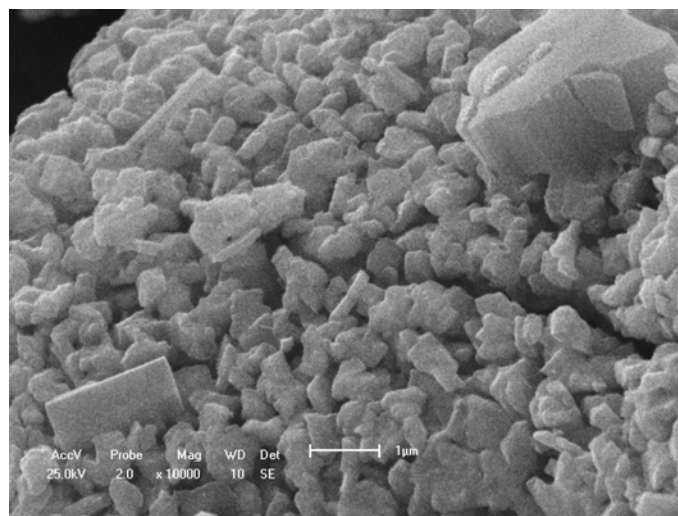


Fig. 6: Micrografía obtenida para Mo<sub>2</sub>N, aumentada en 10.000x



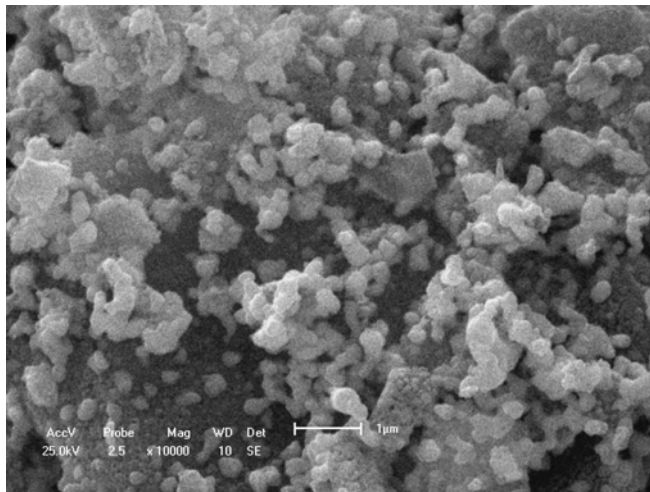


Fig. 7: Micrografía obtenida para el Ni-Mo/C, aumentada en 10.000x

#### *Adsorción de proteínas del suero de queso*

La quitosana demostró tener una eficacia satisfactoria en el tratamiento adsorptivo de las proteínas por coagulación y floculación, en pH igual a 5,25 y concentración de quitosana de 400 mg/L, removiendo alrededor del 73,89 % de las proteínas del suero de queso estudiado, como presentado en la Tabla 2. Esos resultados experimentales demuestran que el aumento de la concentración de quitosana tuvo un efecto representativo en la adsorción de proteínas.

Los ensayos de coagulación/floculación con quitosana fueron realizados en pH ácido, pues a menores pH la presencia de átomos de hidrógeno ( $H^+$ ) provoca la protonación del grupo amina de la quitosana ( $NH_2^+$ ), liberando éste para interacciones químicas. En pH superior a 7 el grupo amina de la quitosana no resulta disponible para reacciones químicas, disminuyendo la capacidad de remoción. Éste fenómeno fue observado por Wong (2004) y Sakkayawong et. al. (2007).

Tabla 2. Extracción de proteínas a través de coagulación con quitosana, en tres horas de contacto.

Ensayo	pH	Dosificación (mg/L suero)	EP (%)
1	4,5	100	44,20
2	4,5	250	53,64
3	4,5	400	64,46
4	5,25	100	56,36
5	5,25	250	63,26
6	5,25	400	73,89
7	6,0	100	49,28
8	6,0	250	56,86
9	6,0	400	71,96

#### *Desalinización del suero de queso*

Las conductividades eléctricas medidas en la entrada y salida de la columna fueron de 6.282 y 498  $\mu$ s/cm, respectivamente, indicando una reducción de iones cloruros residuales presentes en el suero del queso del 78,68 %. A pesar de un alto rendimiento en la extracción de los iones cloruros, es necesario optimizar el tiempo de residencia del suero disminuyendo el caudal del suero.

#### *Modelaje cinética*

En las figuras 8, 9, 10, 11, 12 y 13 se presentan la comparación entre los valores experimentales y los calculados por el modelo cinético para el reactivo (lactosa) y producto (lactitol), obtenidas para los diferentes tipos de catalizadores. Se observa una buena concordancia entre el modelo propuesto y los valores experimentales.

Los subproductos que se formaron en la reacción de hidrogenación catalítica de la lactosa, no han sido evaluados en este trabajo en función de que sus conversiones observadas fueron bajas (<3,0%).

La mayor conversión de la lactosa en lactitol fue del 46,08 %, que ocurrió en medio básico (pH = 8), para el catalizador Mo<sub>2</sub>C, mientras que con pH 3,5 y Mo<sub>2</sub>C hubo una conversión de lactitol del 33,06 %, verificándose un aumento significativo de conversión con la elevación del pH.

Kuusisto et. al. (2008) estudió la influencia del pH en la conversión de lactosa por oxidación catalítica, para producción de ácido lactobionico, utilizando un catalizador comercial de paladio soportado en carbón activo y con contenido de oxígeno del 12,5%. Se verificó que la conversión de lactosa aumentó del 46,9 % en pH 6 para el 92,9 % en pH 8, en 2,5 horas de reacción. Kuusisto et. al. (2008) concluyeron que en medio alcalino y alta temperatura pudo haber aumentado la formación de especies de azúcar ionizado. Tras la ionización, los grupos hidroxilos de la cadena de carbono son reorientados para la hidratación alrededor del anión y posteriormente se favorece la interacción del anión con el catalizador.

Además, con bajos valores de pH hay una tendencia al aumento en la densidad de cargas positivas en la superficie del catalizador y bajo éstas condiciones, la adsorción en metales es dificultada debido a la competencia con los iones H<sup>+</sup>. Con el aumento del pH, la densidad de carga negativa de la superficie del adsorbente aumenta, resultando en una menor repulsión electrostática entre la superficie y el ion metálico, así como hay un decrecimiento en la competencia entre el protón y el metal por el mismo grupo funcional y, en consecuencia, aumentando la adsorción.

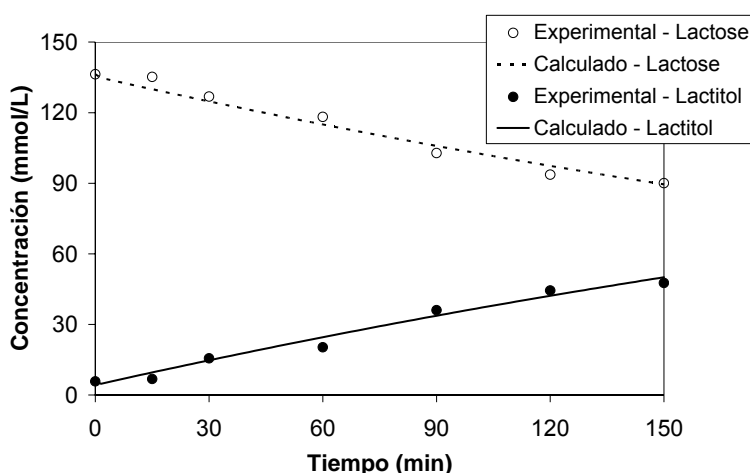


Fig. 8: Hidrogenación de la lactosa comercial con Mo<sub>2</sub>C y pH = 3,5.

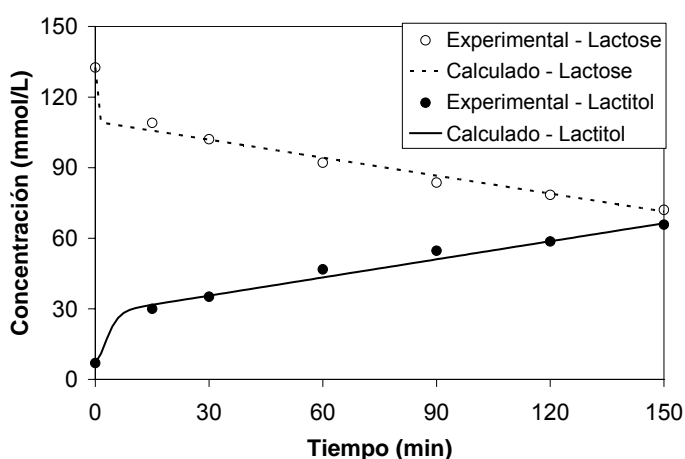


Fig. 9: Hidrogenación de la lactosa comercial con Mo<sub>2</sub>C y pH = 8,0

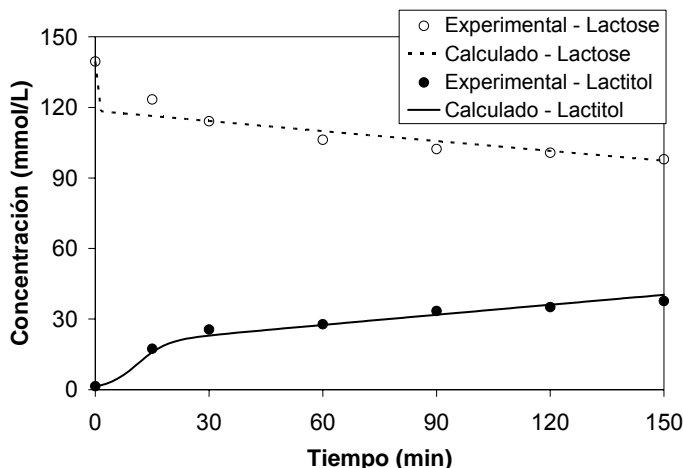


Fig. 10: Hidrogenación de la lactosa comercial con Mo<sub>2</sub>N y pH = 4,5

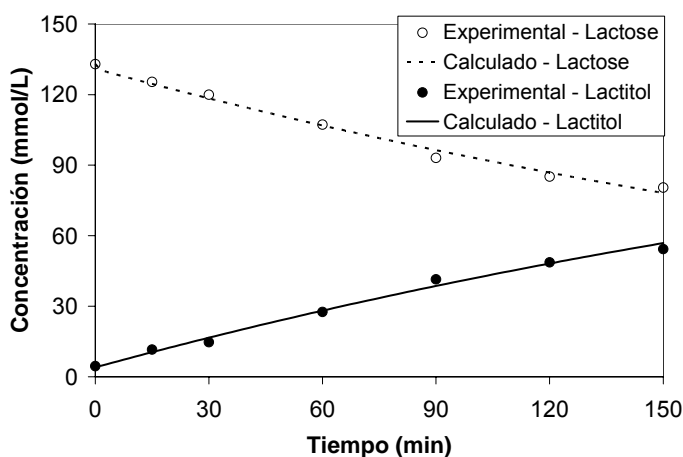


Fig. 11: hidrogenación de la lactosa comercial con Ni-Mo/C y pH = 7

Además, con el objetivo de evaluar la influencia de los iones cloruros y de las proteínas en la actividad del catalizador, se hidrogenaron catalíticamente muestras de suero bruto y muestras de suero desproteínizado (con un 26,11% de proteínas residuales) y desalinizado (con un 21,3 % de iones cloruros residuales presentes en la fase líquida), en presencia del Ni-Mo/C, siguiendo la misma metodología empleada para la solución de lactosa comercial. En las figuras 12 y 13 se presentan los resultados de la conversión de la lactosa del suero en lactitol con valores experimentales y calculados por el modelo cinético.

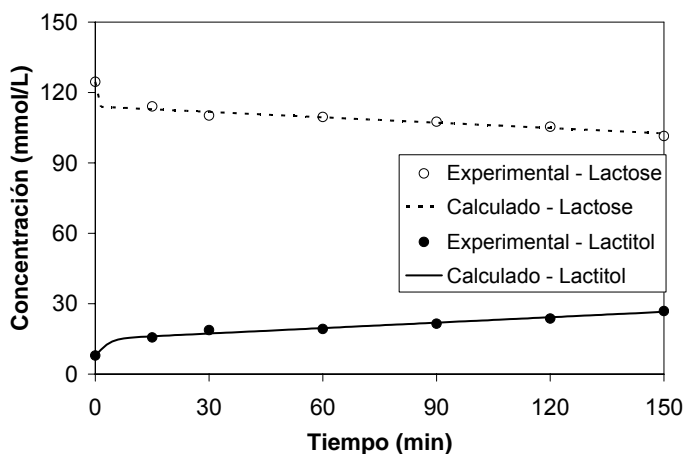


Fig. 12: Hidrogenación de la lactosa presente en el suero de queso bruto con Ni-Mo/C y pH=6,4

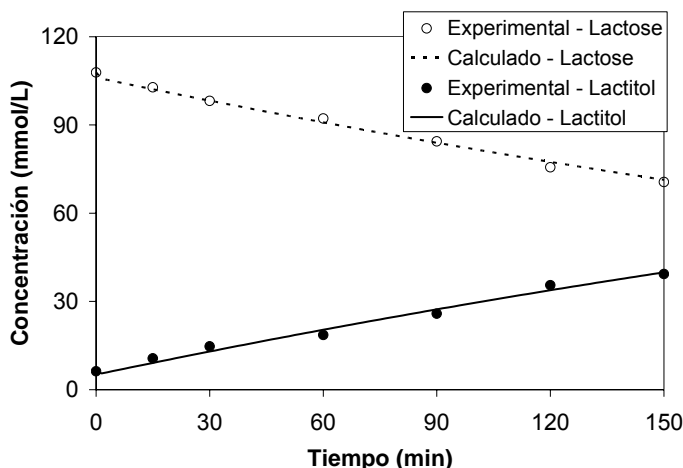


Fig. 13: Hidrogenación de la lactosa presente en el suero de queso tras reducción de las proteínas e iones cloruros, Ni-Mo/C y pH = 6,5

Los resultados obtenidos muestran un aumento en la producción de lactitol con la lactosa comercial y con el suero desproteínizado y desalinizado. Esa reducción puede ser atribuida, en principio, a la presencia de proteínas e iones cloruros remanentes que ocupan áreas activas, conduciendo a una reducción de la actividad del catalizador.

*Constantes cinéticas de adsorción, desorción y reacción*

Los valores de las constantes de velocidad de las etapas de la reacción, determinadas por optimización, están presentadas en la Tabla 3.

Tabla3: Valores de los parámetros del modelo cinético.

	$k_1 \cdot 10^3$ (L.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^3$ (L.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	$k_3$ (mmol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	$k_4 \cdot 10^3$ (L.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	1,60 ± 0,02	1,01 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,80 ± 0,01
2	3,2 ± 0,01	4,80 ± 0,01	0,05 ± 0,04	0,49 ± 0,01
3	2,22 ± 0,01	4,66 ± 0,22	0,05 ± 0,01	1,02 ± 0,01
4	2,64 ± 0,11	3,01 ± 0,10	0,07 ± 0,02	2,48 ± 0,10
5	3,02 ± 0,08	4,08 ± 0,22	0,03 ± 0,02	1,01 ± 0,02
6	3,11 ± 0,09	0,80 ± 0,01	0,12 ± 0,04	1,31 ± 0,10

Siendo:

- 1 - Mo<sub>2</sub>C (pH 3,5)
- 2 - Mo<sub>2</sub>C (pH = 8,0)
- 3 - Mo<sub>2</sub>N (pH = 4,5)
- 4 -Ni-Mo/C – Lactosa comercial (pH = 7).
- 5 - Ni-Mo/C – suero de queso bruto (pH = 6,3).
- 6 - Ni-Mo/C – suero desproteínizado (pH = 6,5).

Se observa a través de la constante cinética  $k_1$ , empleando el carburo Mo<sub>2</sub>C, que el pH del medio reactivo influye significativamente en la adsorción de la lactosa en la zona catalítica. La adsorción se favorece en pH básico, reflejando también en la fuerte adsorción y mayor consumo de H<sub>2</sub> (mayor valor de  $k_2$ ) en la zona catalítica, lo que justifica las afirmaciones de Kuusisto et. al. (2008), es decir, ellos verificaron que aumentando el pH de reacción, aumenta la adsorción de lactosa en la superficie del catalizador, aumentando la velocidad de reacción y aumentando el consumo de hidrógeno.

Se verifica también que en la etapa 2 que, cuando se evalúa el catalizador Ni-Mo/C, sólo la adsorción del hidrógeno en la zona catalítica es fuertemente influenciada por la presencia del suero en el medio de reacción. Se observa una débil adsorción (valores menores) del gas en el sitio, cuando la lactosa comercial ( $k_2 = 0,00301$ ) y el suero, con bajo contenido de proteínas, y de iones cloruros ( $k_2 = 0,00080$ ) se hidrogenan. De éstos resultados se puede suponer que probablemente

parte del hidrógeno es consumido antes de ser adsorbido en el sitio catalítico, favoreciendo la reacción y consecuentemente la conversión de lactosa en lactitol. Esto justifica los resultados experimentales obtenidos con una mayor conversión (38 %) cuando la hidrogenación se procesa con suero con menor porcentual de proteínas e iones cloruros, acorde a lo observado en el valor de la constante  $k_3$  (0,12), es decir, la etapa de mayor velocidad de formación de lactitol.

Además, analizando la etapa 3, se constata que la velocidad de formación del lactitol es influenciada por la presencia de proteínas y de los iones cloruros. El valor mayor se obtuvo para el catalizador Ni-Mo/C ( $k_3 = 0,12$ ) y para el catalizador Mo<sub>2</sub>C (pH = 3,5;  $k_3 = 0,20$ ). Este efecto necesita ser reevaluado en medio ácido, probando los catalizadores con un mismo valor de pH. El efecto de la presencia del suero en el proceso de hidrogenación es notable en la etapa 4 (desorción del lactitol), para el catalizador Ni-Mo/C, debido a que el valor de la constante de adsorción, obtenida con la lactosa comercial, presentar el doble del valor ( $k_4 = 0,00248$ ) en relación a los ensayos hechos con el suero. Esto demuestra que la presencia del suero en el proceso de hidrogenación retarda la liberación de los productos de la zona catalítica.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en ese estudio demuestran que, en pH del medio igual a 5,25 y concentración de quitosana de 400 mg/L, el proceso de extracción tuvo eficiencia de recuperación del 73,89 % de las proteínas del suero bruto. El sistema de intercambio iónico también demostró buena eficiencia de remoción de iones cloruros con disminución del 78% de este ion.

Se concluye que el tratamiento de los catalizadores sintetizados, a través de descomposición-reducción-carburación del heptamolibdato de amonio, produce especie activa para la hidrogenación catalítica de la lactosa. A través de los resultados experimentales se confirma que los catalizadores Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N y Ni-Mo/C son capaces de promover la adsorción, activación y transferencia del hidrógeno en la superficie, en dirección a las moléculas reactivas, cumpliendo el requisito esencial para ser catalizadores activos en hidroprocesos. Los catalizadores a base de carburos mostraron un buen potencial, por ser activos aun a bajas temperaturas (120 °C), independientemente de la naturaleza del medio de reacción investigado, donde se obtuvo conversión de la lactosa alrededor del 46,08 %. Por lo tanto, es necesario para futuras investigaciones, independientemente de la naturaleza del catalizador estudiado en el presente trabajo, evaluar la reacción de hidrogenación a temperaturas mayores que 120 °C, así como la interacción catalizador-fase acuosa para otros valores de pH del medio de reacción.

## AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Ingeniería Química de la UFRN y a la coordinación del Programa de Posgrado en Ingeniería Química por el uso de las instalaciones necesarias a la investigación y al apoyo financiero.

## NOMENCLATURA

C = Concentración (mmol/L).  
EP (%) = porcentaje de extracción de proteínas  
 $k_1, k_2$  = constante de adsorción (L/min.g)  
 $k_3$  = constante de producción de lactitol (mmol/min. g)  
 $k_4$  = constante de desorción (L/min. g)  
 $m_{cat}$  = masa del catalizador (g) .  
P = presión (atm).  
r = tasa de reacción (mmol/g.min).  
ST = concentración de zonas.  
t = tiempo (minuto).  
V = volumen (Litro).  
 $\theta$  = sitio catalítico.

**REFERENCIAS**

- Espinosa, M. y otros cinco autores, *Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Hydrogenation of Cyclohexene with Molybdenum Carbide*, *Catal Lett*: 120, 137-142 (2008).
- Jerônimo, C.H.M., *Valorização e Aproveitamento de Subprodutos Lácticos: Extração de Proteínas e Hidrogenação Catalítica da Lactose*, Dissertação de mestrado, Dpto de Eng. Química, UFRN, Natal, Brasil. (2003).
- Kennedy, J. y R. Eberhart; *Particle Swarm Optimization*, in Proceedings of the IEEE Int. Conf. on Neural Networks: 1942–1948 (1995).
- Kuusisto, J. y otros cinco autores, *Kinetics of the Catalytic Hydrogenation of D-lactose on a carbon supported ruthenium catalyst*, *Chemical Engineering Journal*: 139, 69-77 (2008).
- Kuusisto, J. y otros seis autores, *From renewable raw materials to high value-added fine chemicals – catalytic hydrogenation and oxidation of D-lactose*, *Catalysis Today*: 121, 92-99 (2007).
- Levy, R.B. y M. Boudart, *Platinum-like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis*, *Science*: 181, 547- 549 (1973).
- Liu, W. y otros cuatro autores, *Preparation and characterization of molybdenum carbides/carbon composites with high specific surface area*, *Materials Letters*: 62, 2766–2768 (2008).
- Polo, E. P. y J. Brito, *Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides*, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*: 281, 85-92 (2008).
- Sakkayawong, N., P. Thiravetyan y W. Nakbanpote, *Adsorption Mechanism of Synthetic Reactive Dye Wastewater by Chitosan*, *Journal of Hazardous Materials*: 145(1), 250 – 255 (2007).
- Santana, R. S. *Valorização química do soro de queijo pela produção seletiva de lactitol por hidrogenação catalítica da lactose*. Dissertação de Mestrado, Dpto de Eng. Química, UFPE, Recife, Brasil (2003).
- Wong, Y. C., *Adsorption of acid dyes on Chitosan-equilibrium isotherm analyses*, *Process Biochemistry*: 39, 693-702 (2004).