

Hidrólise de amido sobre catalisadores ácidos heterogêneos

Simone J. Canhaci, Kryslaine M. A. Santos, Marco A. Fraga*

Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Av. Venezuela, 82 - Saúde, Rio de Janeiro – RJ Brasil

*marco.fraga@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Nos últimos anos, a utilização de matéria prima de fonte renovável e menos agressiva ao meio ambiente tem sido foco de grande atenção. Nesse contexto, a biomassa se apresenta como promissora alternativa aos derivados fósseis, visto os inúmeros benefícios na sua utilização. Dentre as fontes disponíveis de biomassa, pode-se destacar a amilácea. A partir do amido, podem ser formados inúmeros produtos potencialmente utilizados na indústria química. Nesse estudo, foi possível entender o papel dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis na hidrólise do amido e seu impacto na distribuição dos produtos formados. A glicose foi obtida com alto rendimento (68%) utilizando o catalisador Amberlyst-36 e 64% utilizando materiais a base de Nb como o NbOPO₄. Sólidos contendo sítios ácidos de Brønsted e Lewis na sua estrutura produziram até 18% de rendimento a HMF. Esse comportamento foi atribuído à reação sequencial de isomerização da glicose a frutose nos sítios de Lewis e sua desidratação a HMF nos sítios de Brønsted.

Palavras-chave: Biomassa, amido, hidrólise, glicose, HMF

ABSTRACT - In recent years, the use of raw materials from renewable sources that are less harmful to the environment has drawn great attention. In this context, biomass presents itself as a promising alternative to fossil derivatives, given the numerous benefits of its use. Among the available biomass sources, starchy biomass stands out. Numerous products potentially used in the chemical industry can be formed from starch. In this study, it was possible to understand the role of Brønsted and Lewis acid sites in starch hydrolysis and their impact on product distribution. Glucose was obtained with a high yield (68%) using the Amberlyst-36 catalyst and 64% using Nb-based materials such as NbOPO₄. Solids containing Brønsted and Lewis acid sites in their structure produced up to 18% yield of HMF. This behaviour was attributed to the sequential reaction of isomerization of glucose to fructose over Lewis sites and its dehydration to HMF over Brønsted ones.

Keywords: Biomass, starch, hydrolysis, glucose, HMF

Introdução

A utilização da biomassa como fonte de matéria prima para indústria química tem sido alvo de grande interesse atualmente. Dentre as inúmeras vantagens na utilização desse insumo, podemos citar o baixo custo, ser de origem renovável, ter alta densidade energética, além de ser menos poluente em relação aos derivados fósseis.

Dentre os diferentes tipos de biomassa disponíveis, a biomassa amilácea merece destaque. Ela pode ser obtida a partir de fontes tradicionais de amido, como raízes e tubérculos, leguminosas e cereais. Possui ainda a vantagem adicional de poder ter origem em rejeitos agroindustriais e da indústria de alimentos. A biomassa amilácea é composta de polímeros de glicose unidas entre si por ligações glicosídicas α -1,4' e α -1,6' (1). Essas moléculas de glicose, quando liberadas por hidrólise, são uma importante plataforma química para formação de inúmeros produtos utilizados na indústria química. O 5-hidroximetilfurfural (HMF), por exemplo, é produzido pela desidratação da glicose e pode ser utilizado na produção de biocombustíveis; o sorbitol, obtido por hidrogenação, é comercializado como adoçante; além da possibilidade de formação de outros

monossacarídeos, como frutose e manose por reações de isomerização e epimerização.

A obtenção de glicose a partir de biomassa amilácea se dá pela hidrólise do amido, podendo ocorrer por rota enzimática ou ácida (homogênea ou heterogênea) (2). Apesar do potencial desse processo, existem ainda poucos estudos relacionados à hidrólise catalítica de amido. Nesta contribuição, a natureza dos sítios ácidos é discutida em relação hidrólise do amido, produção de glicose, manose e HMF utilizando catalisadores sólidos ácidos.

Experimental

Distintos catalisadores ácidos comerciais (Nb₂O₅, NbOPO₄, amberlyst-36 (A-36), zeólita beta, ZrO₂, W-ZrO₂ e Al₂O₃) foram investigados na hidrólise e desidratação do amido. Esses materiais foram caracterizados quanto às suas propriedades mais relevantes para o processo, nomeadamente, estrutura cristalina (DRX), área específica (S_{BET}) e acidez superficial (TPD-NH₃).

O desempenho desses catalisadores foi avaliado em reações em meio aquoso, usando um reator batelada tipo Parr em atmosfera de N₂ (10 bar), na temperatura de 150 °C

no período de 2 h. A concentração de amido utilizada foi de 9 g L⁻¹, utilizando uma razão catalisador:substrato igual a 1. No final de cada reação as amostras foram coletadas e os produtos formados foram identificados por cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC), utilizando um equipamento da Waters Alliance 2695, com uma coluna Aminex HPX 87C. O substrato utilizado neste trabalho foi o amido comercial de batata (Sigma-Aldrich).

Resultados e Discussão

A caracterização físico-química permitiu verificar que os catalisadores usados possuem elevada área específica e acidez como pode ser observado na Tabela 1. No entanto, os sólidos possuem naturezas distintas, sendo Nb₂O₅, NbOPO₄, zeólita beta, W-ZrO₂, NbPO₄ e Nb₂O₅ apresentando tanto sítios ácidos de Brönsted quanto de Lewis, enquanto ZrO₂ e Al₂O₃, possuem apenas sítios de Lewis e a resina A-36 apenas sítios ácidos de Brönsted.

Tabela 1. Área específica e TPD-NH₃ dos catalisadores.

Amostra	Acidez (μmol g ⁻¹)	BET (m ² g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	286	100
NbOPO ₄	569	101
Zeólita β (19)	760	555
W-ZrO ₂	286	114
A-36	5,4*	33
ZrO ₂	200	128

*eq/kg

Os resultados de DRX das amostras Nb₂O₅, NbOPO₄ mostraram perfis de materiais não cristalinos. Os demais catalisadores apresentaram perfis esperados, consistentes com a estrutura dos materiais analisados. Os resultados obtidos na hidrólise do amido em fase aquosa encontram-se representados na Figura 1. Inicialmente, vale destacar que os catalisadores contendo apenas sítios ácidos de Lewis (ZrO₂ e Al₂O₃) não apresentaram nenhuma atividade, ao passo que a resina polimérica A36, contendo apenas sítios de Brönsted, levou à completa conversão do amido. Esses resultados tão díspares permitem a conclusão de que a hidrólise das ligações glicosídicas do amido é catalisada por sítios ácidos de Brönsted de forma semelhante ao que é até então reportado com relação à hidrólise da celulose, outro polímero de glicose, mas formado por ligações glicosídicas β-1,4' (3). Esses dados permitem sugerir que, apesar da diferença na natureza química das ligações presentes nesses polímeros de glicose (amido e celulose), a acidez de Brönsted ocupa papel fundamental na hidrólise de polissacarídeos advindos de biomassas.

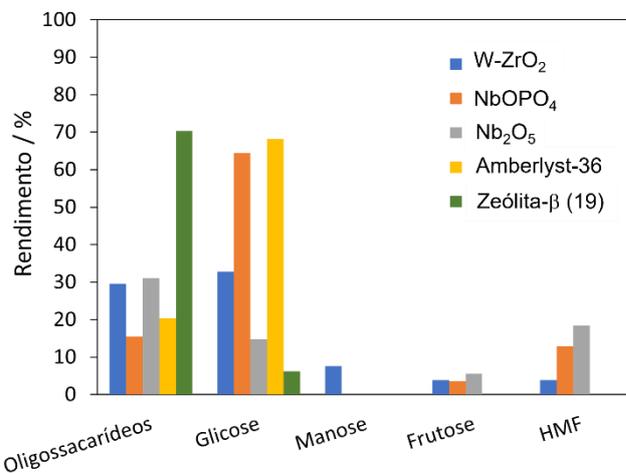


Figura 1. Rendimento dos principais produtos formados na hidrólise do amido utilizando os catalisadores W-ZrO₂, NbOPO₄, Nb₂O₅, Amberlyst-36 e zeólita beta.

No caso dos catalisadores contendo ambos os tipos de sítio, todos se mostraram ativos na hidrólise, mostrando, mais uma vez, a eficiência dos sítios de Brönsted nessa reação.

Em relação à distribuição dos produtos formados, a porosidade do material parece ter papel relevante, visto que testes realizados com o material microporoso zeólita beta (Si/Al=19) apresentou elevado rendimento de oligossacarídeos, igual a 70%, com menor formação de glicose (6% de rendimento). Embora esse sólido tenha sítios ácidos de Brönsted, as restrições de acessibilidade aos sítios ácidos intraporosos da zeólita foram responsáveis por tal desempenho, limitando a reação apenas à superfície externa e, portanto, a extensão da hidrólise do amido. De fato, essa proposta é confirmada ao se comparar o alto rendimento em glicose (69%) obtido sobre o catalisador polimérico macroporoso (A-36). Distribuições de produtos mais equilibradas entre oligossacarídeos e glicose foram alcançadas sobre catalisadores de ZrO₂ modificada com óxido de tungstênio como pode ser observado na Figura 1. É interessante notar que foi possível a obtenção de manose (8%) sobre W-ZrO₂, sugerindo a ocorrência de sítios ácidos de Lewis tolerantes à água ativos para epimerização.

O desempenho de sólidos à base de Nb também foi avaliado na hidrólise do amido. Os resultados corroboraram o papel dos sítios ácidos de Brönsted e ainda sugerem a importância da força desses sítios, visto que o catalisador NbOPO₄, caracterizado como mais ácido do que o Nb₂O₅, apresentou baixo rendimento a oligossacarídeos (16%) com altos rendimentos de glicose (66%) e formação de HMF (13%). Vale ressaltar que o HMF só foi identificado nas reações sobre catalisadores contendo sítios de Brönsted e Lewis, comprovando o benefício cinético da isomerização da glicose a frutose no mecanismo de formação do HMF (4). Nesse sentido, experimentos adicionais foram realizados



com o catalisador A-36. Nesses casos, os monossacarídeos glicose, frutose e manose foram utilizados como substrato em substituição ao amido. Os experimentos confirmaram a conversão mais efetiva de frutose em HMF sobre sítios de Brønsted (92%) quando comparada à glicose (13%) e manose (6%).

O ajuste da distribuição dos produtos formados a partir da desidratação da glicose também foi possível alterando a natureza do solvente utilizado. Enquanto o HMF foi o principal composto formado em água, a glicose pôde ser convertida em levoglucosana (58%), um açúcar anidro, quando a reação foi realizada em dimetilformamida formando apenas 6% de HMF. A configuração molecular da hexose revelou-se também muito importante nesse caso, pois apenas 44% de levoglucosana foi obtida a partir da manose e não foi formado a partir da frutose.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que a hidrólise do amido ocorre sobre sítios ácidos de Brønsted. A porosidade do catalisador na distribuição dos produtos formados é também fundamental, visto que a utilização de materiais microporosos levou à formação majoritariamente de oligossacarídeos. A utilização de catalisadores contendo acidez tanto de Brønsted quanto de Lewis propiciaram tanto a hidrólise de amido quanto a reação sequencial de isomerização da glicose a frutose e sua desidratação a HMF.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da FAPERJ. A CBMM por gentilmente ceder Nb_2O_5 e NbOPO_4 . SJC (Proc. 300504/2022-5) e KMAS (Proc. 300467/2022-2).

Referências

1. J. Hao; X. Song; S. Jia; W. Mao; Y. Yan; J. Zhou, *Front. Energy Res.* **2021**, *9*. DOI: 10.3389/fenrg.2021.679709.
2. Y. Sakamoto; K. Imamura; A. Onda; *ACS Omega*, **2020**, *5*, 24964-24972.
3. U. G. T.M. Sampath; Y. C. Ching; C. H. Chuah; J. J. Sabariah; P.-C. Lin, *Materials*, **2016**, *9*, 959-991.
4. E. Nikolla; Y. Román-Leshkov; M. Moliner; M. E. Davis, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 408-410.