

Conversão do amido utilizando catalisadores bifuncionais suportados em NbOPO₄

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

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

*marco.fraga@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Inúmeros são os inconvenientes ambientais associados à utilização de derivados fósseis, como a emissão de dióxido de carbono para atmosfera. Nesse contexto, a biomassa se mostra como importante insumo a ser utilizado em favor do meio ambiente. A conversão de biomassa de resíduos amiláceos em produtos químicos verdes de alto valor agregado é um desafio devido às várias etapas de reação envolvidas. Esta contribuição mostra que catalisadores bifuncionais contendo sítios ácidos e metálicos são capazes de conduzir à formação de sorbitol diretamente do amido. Foram obtidos rendimento de até 18% ao álcool utilizando o catalisador Pt/NbOPO₄. A utilização do suporte no meio reacional sem a presença de sítios metálicos levou à formação de HMF, evidenciando a eficiência da presença dos metais nos materiais testados.

Palavras-chave: Amido, biomassa, sorbitol, hidrogenação, NbOPO₄.

ABSTRACT - Several environmental inconveniences are associated with the use of fossil derivatives, such as the emission of carbon dioxide to the atmosphere. In this context, biomass is an important feedstock to be used in favor of the environment. Converting starchy waste biomass into high-value green chemicals is challenging due to the multiple reaction steps involved. This contribution shows that bifunctional catalysts containing acid and metal sites are capable of driving the formation of sorbitol directly from starch. Yields of up to 18% to alcohol were obtained using the Pt/NbOPO₄ catalyst. The use of the support in the reaction medium without the presence of metallic sites led to the formation of HMF, evidencing the efficiency of the presence of metals in the tested materials.

Keywords: Starch, biomass, sorbitol, hydrogenation, NbOPO₄.

Introdução

O aumento da demanda por energia está associado a inúmeros inconvenientes ambientais ligados a utilização de fontes não renováveis, como o carvão mineral, petróleo e gás natural. Pode-se citar, como exemplo, a grande quantidade de gases tóxicos emitidos para atmosfera incluindo o dióxido de carbono, principal gás causador do efeito estufa. Sendo assim, a biomassa é um importante insumo para substituição dos derivados fósseis. Sobretudo, a biomassa residual surge como uma fonte de carbono promissora e renovável para a indústria química.

A biomassa amilácea, em particular, é uma matéria-prima estratégica, econômica e renovável devido à grande disponibilidade de resíduos agrícolas. A utilização para gerar produtos químicos de alto valor agregado, no entanto, depende de inúmeras reações sequenciais envolvendo a hidrólise do amido para liberação da glicose, e sua conversão por meio de desidratação e hidrogenação. A desidratação da glicose pode formar levoglucosana e levoglucosanona, potencialmente úteis na indústria farmacêutica (1), ou 5-hidroximetilfurfural (HMF), usado na produção de biocombustíveis. Os sítios ativos do catalisador, no entanto, podem definir uma distribuição de produto específica. A manose, por outro lado, pode ser

obtida por epimerização da glicose e ambas podem levar a álcoois de açúcar (manitol e sorbitol) muito procurados na indústria de alimentos e no setor de saúde. Esses produtos exigiriam o acoplamento das reações de hidrólise do amido e da hidrogenação da hexose.

Apesar da importância desse processo, a literatura é escassa em pesquisas sistemáticas e estruturadas sobre a conversão catalítica de amido. Nesta contribuição, a natureza de cada sítio ativo é discutida para a produção de glicose, manose, HMF, sorbitol e manitol a partir do amido.

Experimental

O substrato utilizado foi o amido de batata comercial (Sigma Aldrich). Como suporte dos materiais, foi utilizado o NbOPO₄ (CBMM) *in natura* e calcinado em mufla na temperatura de 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por um período de 5 h (NbOPO₄-400).

O preparo dos catalisadores suportados se deu por impregnação ao ponto úmido a partir dos respectivos sais precursores RuCl₃·3H₂O, [Pt(NH₃)₄(NO₃)₂] e [Pd(NH₃)₄(NO₃)₂] (Sigma Aldrich) com valor nominal de 1%.

Esses catalisadores foram caracterizados quanto ao teor metálico (ICP-OES), dispersão (STEM), acidez (TPD-NH₃) e redutibilidade (TPR).

Os testes catalíticos foram realizados em batelada, em reator tipo Parr, na temperatura de 150 °C, pressão de 40 bar em atmosfera de H₂ e agitação igual a 600 rpm. As reações foram feitas a partir de uma solução de amido igual a 9 g L⁻¹ e razão catalisador:amido igual a 1. Foram retiradas alíquotas ao longo do tempo de reação e os produtos obtidos foram analisados por cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC-Waters Alliance 2695), utilizando a coluna Aminex HPX 87C, na temperatura de 85 °C, H₂O ultrapura como fase móvel com fluxo de 0,6 ml min⁻¹.

Resultados e Discussão

Os catalisadores metálicos e os suportes NbOPO₄ e NbOPO₄-400 foram testados utilizando amido como substrato. Segundo os resultados de rendimento aos diferentes produtos formados apresentados na Figura 1, pode-se perceber que a dinâmica reacional se passa com a formação inicial de oligossacarídeos e subsequentemente formação de glicose.

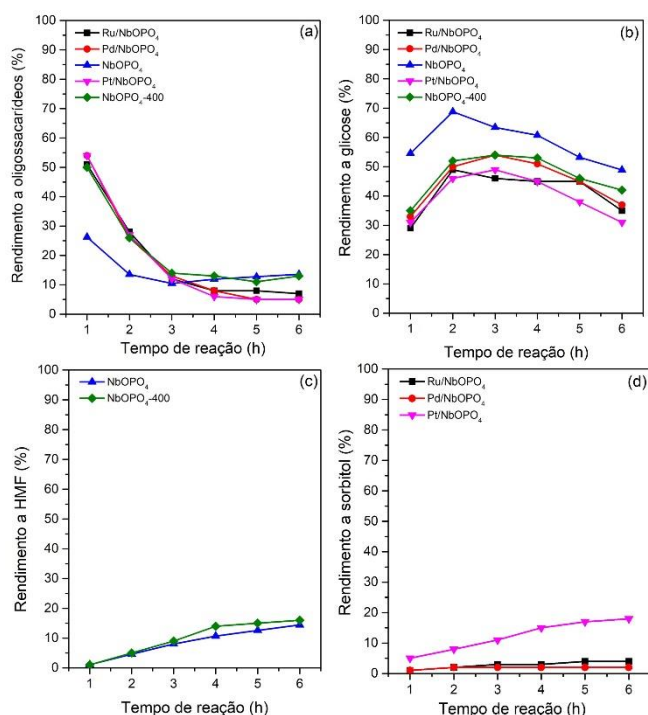


Figura 1. Rendimento a oligossacarídeos (a), glicose (b), HMF (c) e sorbitol (d) formados na hidrogenação do amido utilizando os catalisadores bifuncionais suportados em NbOPO₄.

É possível concluir que os sítios ácidos presentes no NbOPO₄ são eficientes na hidrólise do amido, primeira etapa reacional do processo, visto que no final de 6 h de reação apenas uma pequena fração de oligossacarídeos foi observada (5-7%). Deve-se destacar, ainda, o papel do pré-tratamento térmico do suporte nesta etapa de hidrólise. De

fato, o material *in natura* (NbOPO₄) mostrou-se mais eficiente na formação de glicose, apresentando menores rendimentos de oligossacarídeos se comparado ao material calcinado previamente (NbOPO₄-400). Dados da caracterização da acidez desses materiais mostraram a diminuição da concentração de sítios ácidos após tratamento de calcinação. Esse comportamento é, com efeito, coerente com aquele amplamente relatado na literatura (2-7).

A semelhança no perfil das curvas de rendimento a oligossacarídeos e glicose em função do tempo observada para todos os catalisadores mostra que a hidrólise do amido não é afetada pela presença dos sítios metálicos presentes no catalisador. De fato, um mecanismo bifuncional ficou claro quando o amido foi convertido em sorbitol com rendimento de até 18% utilizando a Pt/NbOPO₄ com uma menor formação de manitol de 5%. Esse comportamento pode ser entendido como a ocorrência da reação sequencial; uma vez que o amido foi hidrolisado sobre os sítios ácidos do suporte, a glicose produzida foi hidrogenada diretamente para o álcool do açúcar sobre os sítios metálicos.

A formação de HMF, por outro lado, só foi observada sobre os suportes puros, ou seja, na ausência de sítios metálicos. Esses resultados indicam que a hidrogenação da glicose em sítios metálicos é cineticamente favorecida em relação à desidratação da glicose a HMF, permitindo a obtenção de sorbitol. Vale ressaltar que, os testes utilizando os catalisadores metálicos não apresentaram rendimento ao HMF.

Uma comparação entre a natureza dos sítios metálicos permite também concluir que a Pt é mais eficiente na formação de sorbitol, ao passo que a hidrogenação seletiva da glicose não ocorre sobre Pd e Ru.

A perturbação dos sítios ácidos da superfície do NbOPO₄ devido à segunda calcinação do material durante a preparação dos catalisadores não impôs nenhuma influência significativa na hidrólise do amido. Comportamentos muito parecidos foram observados no que diz respeito à essa etapa reacional, produzindo oligossacarídeos e glicose. Com isso, pôde-se concluir que a introdução de sítios metálicos sobre o NbOPO₄, e as necessárias etapas de tratamento térmico, não impõem nenhuma restrição à produção de sorbitol em fase aquosa em uma única etapa.

Conclusões

Os resultados mostraram ser possível a obtenção de sorbitol a partir do amido utilizando catalisadores bifuncionais de Pt suportados em NbOPO₄. A reação se processa de forma sequencial, onde inicialmente ocorre a hidrólise do amido a glicose, seguida da hidrogenação a sorbitol. Foi possível demonstrar que a etapa de hidrólise não é afetada pela presença das partículas metálicas e que a reação de hidrogenação da glicose sobre os sítios metálicos é cineticamente favorecida em relação à desidratação da



glicose a HMF. Além disso, os testes utilizando os catalisadores metálicos não apresentaram rendimento ao HMF.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo financiamento do projeto. Agradecem também a CBMM por gentilmente ceder NbOPO₄. SJC (Proc. 300504/2022-5) e KMAS (Proc. 300467/2022-2) agradecem ao PCI/CNPq/INT pelas bolsas recebidas e GLS (Proc. 162516/2022-3) também agradece a bolsa do PIBIC/CNPq/INT.

Referências

1. J. He; M. Liu; K. Huang; T. W. Waler; C. T. Maravelias; J. A. Dumesic; G. W. Huber; *Green Chem.* **2017**, *19*, 3642-3653.
2. K. M. A. Santos; E. M. Albuquerque; T. L. Coelho; M. A. Fraga; *Biomass Conv. Bioref.* **2021**, <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02121-5>.
3. P. Carniti; A. Gervasini; F. Bossola; V. Dal Santo, *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *193*, 93-102.
4. I. Nowak; M. Ziolek; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603-3624.
5. S. Okazaki, N. Wada, *Catal. Today*, **1993**, *16*, 349-359.
6. A. Florentino, P. Cartraud, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A-Gen.* **1992**, *89*, 143-153
7. S. Okazaki, M. Kurimata, T. Iizuka, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 37-41.