

Conversão de amido a sorbitol sobre catalisadores Pt/NbOPO₄

Kryslaine M. A. Santos¹, Simone J. Canhaci¹, Giovanni L. Souza¹ Marco A. Fraga^{1,2*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82 - Saúde, Rio de Janeiro – RJ Brasil, ²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais

*marco.fraga@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O uso de matéria-prima de fontes não renováveis como petróleo, gás natural e carvão vegetal podem trazer inconvenientes ambientais e uma alternativa viável à substituição dessas fontes não renováveis é a utilização da biomassa, visto que é de grande abundância, barata e menos agressiva ao meio ambiente. 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 ~20 a 63% ao sorbitol utilizando o catalisador Pt/NbOPO₄ com teor de 1 e 5%, respectivamente. A utilização do suporte no meio reacional sem a presença de sítios metálicos levou à formação de HMF, evidenciando a eficiência da presença do metal nos materiais testados.

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

ABSTRACT - The use of raw materials from non-renewable sources such as oil, natural gas and charcoal can bring environmental inconveniences and a viable alternative to replace these non-renewable sources is the use of biomass, since it is abundant, cheap and less harmful to the environment. This contribution shows that bifunctional discoveries containing acidic and metallic sites are capable of leading to the formation of sorbitol directly from starch. Yields of ~20 to 63% of sorbitol were obtained using the Pt/NbOPO₄ study with content of 1 and 5%, respectively. 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 metal in tested materials.

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

Introdução

As fontes de matéria-prima não renováveis como gás natural, carvão vegetal e petróleo são atualmente as mais utilizadas no nosso dia a dia. Porém, trazem consigo severos danos ambientais como o aquecimento global causado pela emissão de grandes quantidades de gases poluentes, como por exemplo, o CO₂, que é o principal gás do efeito estufa. Assim, a utilização de fontes renováveis é de primordial importância para preservação ambiental.

Nesse contexto, a biomassa é extremamente promissora por ser abundante, de baixo custo, com a vantagem adicional de poder ser obtida a partir de fontes residuais. Adicionalmente, o Brasil tem grande potencial para produção dessa fonte de matéria-prima visto ter uma grande variedade agroindustrial. Em particular, a biomassa amilácea, sendo uma das mais abundantes do planeta, é versátil, podendo ser utilizada para geração inúmeros bioprodutos, como bioplásticos que são utilizados em embalagens e têxteis, e biocombustíveis, como por exemplo biodiesel, bio-óleo e bioetanol (1). Além disso, a biomassa amilácea pode ser obtida a partir de uma ampla diversidade de vegetais, das quais podemos citar a batata, milho, trigo e arroz. Essas são consideradas fontes tradicionais de amido e são produzidas em grandes quantidades no território nacional. Somente em 2023 foram produzidas mais de 131

milhões de toneladas de milho em grão, mais de 4 milhões de toneladas de batata, cerca de 10 milhões de toneladas de arroz e 7,7 milhões de toneladas de trigo (2). O amido pode ser obtido também de fontes residuais como mesocarpo do babaçu que tem grande importância socioeconômica, principalmente no estado do Maranhão onde a produção em 2023 foi de 26,475 toneladas da fruta. Outra importante fonte residual de amido é o caroço de manga (12 - 15% do peso da fruta), sendo formado de tegumento e amêndoa. A amêndoa, por sua vez, é formada por aproximadamente 60% de amido. É uma fonte expressiva visto que somente no ano de 2023 foram produzidos no Brasil mais de 1,7 milhões de toneladas de manga.

Em relação a composição do amido, esse carboidrato é formado de monômeros de glicose unidos entre si por ligações glicosídicas α-1,4 (lineares) chamadas amilose, e α-1,6 (ramificadas) chamadas amilopectinas. A hidrólise do amido leva à glicose, que é uma importante molécula plataforma capaz de gerar inúmeros bioprodutos de grande valor comercial (3). Por exemplo, a isomerização da glicose na presença de sítios de Lewis forma frutose, que na presença de sítios de Brønsted desidrata formando 5-hidroxi-metilfurfural (HMF), que é um intermediário químico na formação de biocombustíveis. A glicose pode ainda ser hidrogenada na presença de sítios metálicos

formando o sorbitol, muito utilizado como adoçante na indústria alimentícia.

A hidrólise do amido pode ser ácida ou enzimática. A utilização de enzimas, embora seja eficiente, pode encarecer o processo. Por sua vez, a hidrólise ácida utiliza ácidos minerais como HCl e H₂SO₄ como catalisadores, podendo ser prejudiciais ao meio ambiente pela geração de resíduos tóxicos (4). Sendo assim, outra possibilidade é a utilização de catalisadores ácidos sólidos. Esse tipo de material é mais ambientalmente amigável, já que são potencialmente reutilizáveis reduzindo a quantidade de resíduos ambientais.

Nesse cenário, materiais a base de nióbio, como NbOPO₄, são bastante promissores, visto possuírem tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis (5, 6). Além disso podem ser utilizados como suporte para catalisadores metálicos, formando assim sólidos bifuncionais com características ácidas e hidrogenantes.

Sendo assim, a contribuição deste trabalho visou o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de Pt suportado em NbOPO₄ para formação de sorbitol diretamente a partir do amido. Foram testados catalisadores contendo diferentes teores metálicos e realizada uma avaliação a respeito de diferentes sais precursores utilizados para o preparo dos catalisadores.

Experimental

Como suporte do material, foi utilizado o NbOPO₄ (CBMM) 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 [Pt(NH₃)₄(NO₃)₂] e [H₂PtCl₆] (Sigma Aldrich) com valor nominal de 1 e 5 %. Os catalisadores foram nomeados segundo teor metálico e sal precursor como: XPt/NbOPO₄-Y, onde X=5% ou 1% e Y=[Pt(NH₃)₄(NO₃)₂] ou [H₂PtCl₆].

Esses catalisadores foram caracterizados por fisissorção de nitrogênio (porosidade), difração de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X – FRX (teor metálico), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução – TEM/HRTEM (dispersão e morfologia das nanopartículas) e espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa de CO adsorvido (DRIFTS-CO) em presença e na ausência de água para avaliar o estado de oxidação das nanopartículas metálicas.

Os testes catalíticos foram realizados em modo 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 em 1 h, 3 h e 6 h 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 para quantificar o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e os demais produtos foram analisados utilizando a coluna Rezex RSO-Oligossacarídeos, na temperatura de 85 °C, H₂O ultrapura como fase móvel com fluxo de 0,3 ml min⁻¹. O substrato utilizado foi o amido de batata comercial (Sigma Aldrich). Adicionalmente, o suporte NbOPO₄ foi utilizado como comparação aos testes realizados.

Resultados e Discussão

Com objetivo de determinar as propriedades texturais da amostra, utilizou-se a técnica de adsorção/dessorção de N₂. O material que apresentou maior área específica foi o suporte NbOPO₄ com valor de 94 m² g⁻¹. Em relação aos outros catalisadores as áreas específicas, volume e diâmetro de poros ficaram com valores bem próximos iguais a 72-79 m² g⁻¹ (Tabela 1), 0,23-024 cm³ g⁻¹ e 125-135 Å, respectivamente, mostrando uma redução após incorporação de teores mais elevados de platina. Em relação a cristalinidade, a análise de DRX (Figura 1) mostrou que todas as amostras testadas possuem caráter não cristalino, característico desse tipo de amostra (6).

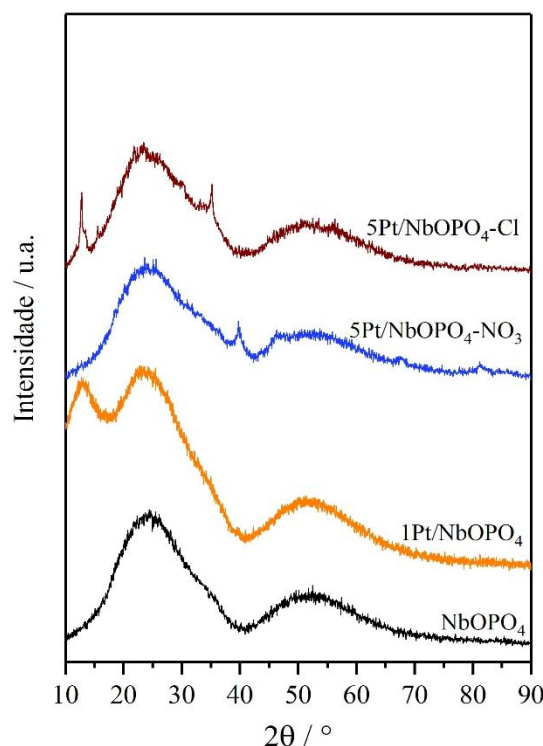


Figura 1. Difrátograma das amostras 5Pt/NbOPO₄-Cl, 5Pt/NbOPO₄-NO₃, 1Pt/NbOPO₄, NbOPO₄.

A literatura descreve que pode haver diferença na dispersão e tamanho de partículas em catalisadores metálicos dependendo do sal precursor de preparo (7). Sendo assim, foram preparados sólidos contendo o mesmo

teor de Pt (5%) porém utilizando dois sais precursores diferentes. Os teores reais foram confirmados por FRX e foram coerentes com os valores nominais e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos teores metálicos teórico e experimental e área específica (S_{BET}) para as amostras 1Pt/NbOPO₄, 5Pt/NbOPO₄-NO₃ e 5Pt/NbOPO₄-Cl.

Catalisador	Teor metálico		S_{BET} (m ² g ⁻¹)
	Teórico	Experimental	
1Pt/NbOPO ₄	1	1	79
5Pt/NbOPO ₄ -NO ₃	5	5,8	75
5Pt/NbOPO ₄ -Cl	5	4,1	72

No que diz respeito à dispersão, os resultados de TEM/HRTEM (Figura 2) mostraram que o catalisador preparado com [H₂PtCl] (5Pt/NbOPO₄-Cl) apresentou maior dispersão, com valor de 33%, em relação ao material preparado a partir do Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (5Pt/NbOPO₄-NO₃) com dispersão de apenas 17%. Com isso, o valor do diâmetro médio das partículas do 5Pt/NbOPO₄-Cl foi estimado em 3,4 nm, enquanto 5Pt/NbOPO₄-NO₃ foi 6,7 nm. Esse resultado está de acordo com valores encontrados por Aristizábal e colaboradores (7) que utilizaram os mesmos sais precursores no preparo de catalisadores de Pt suportado em carvão ativado. A maior dispersão quando utilizado o H₂PtCl₆ pode ser explicada pela presença de cloreto, o que pode proporcionar uma deposição mais uniforme da Pt na superfície do suporte (7).

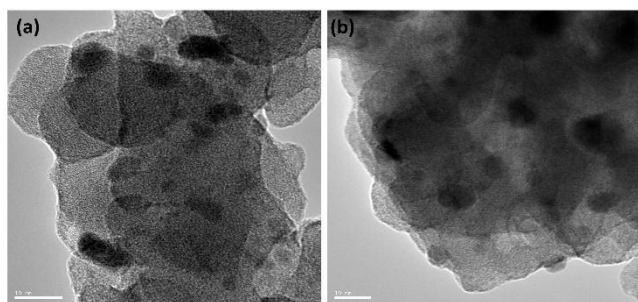


Figura 2. Imagens da microscopia eletrônica de transmissão das amostras 5Pt/NbOPO₄-Cl (a) e 5Pt/NbOPO₄-NO₃ (b).

A redutibilidade da Pt e os estados de oxidação das espécies presentes foram avaliados por DRIFTS-CO. Os primeiros espectros foram coletados a cada 5 min. durante a adsorção de CO realizada pelo período de 30 min. sobre catalisadores previamente reduzidos *in situ* com H₂ puro (350 °C, 2 h). Os experimentos de ambas as amostras (5Pt/NbOPO₄-Cl e 5Pt/NbOPO₄-NO₃) mostraram

sobreposição dos espectros a partir de 5 min., comprovando a total saturação da superfície do catalisador com as moléculas de CO. As amostras passaram então por uma purga de 30 min. com uma corrente de He, permitindo coletar o espectro de CO adsorvido sem demais interferências. O espectro do catalisador 5Pt/NbOPO₄-NO₃ apresentou uma banda intensa em 2089 cm⁻¹ e outra de menor intensidade em 2016 cm⁻¹, ambas referentes a adsorção de CO sobre Pt⁰. A presença dessas duas componentes abaixo de 2100 cm⁻¹ pode ser decorrente de uma distribuição não uniforme do tamanho das partículas de Pt (8). De fato, de acordo com o histograma obtido a partir da contagem das partículas observadas por TEM/HRTEM, nanopartículas com diâmetros maiores, chegando a 27,1 nm, foram observadas. Em relação a amostra 5Pt/NbOPO₄-Cl, após a purga com corrente de He não foi observada a presença de bandas características da adsorção de CO na platina. Esse resultado indica que a Pt não foi reduzida no catalisador preparado a partir do sal de cloreto nas condições de análise utilizadas. A menor redutibilidade da amostra preparada com H₂PtCl₆ pode estar relacionada com espécies cloreto remanescente do precursor na superfície do catalisador.

Visto que as reações foram realizadas em meio aquoso utilizou-se a amostra 5Pt/NbOPO₄-NO₃ em uma análise de DRIFTS-CO com a finalidade de determinar possíveis perturbações que a água pode causar na superfície das nanopartículas metálicas dos catalisadores. Para tanto, após a redução com H₂, a amostra, ainda na célula de DRIFTS, foi submetida a uma corrente de He contendo 10% de água, e subsequentemente o CO foi adsorvido nas mesmas condições utilizadas anteriormente. Foi observada, além das bandas já mencionadas, o surgimento de bandas em 2072 e 2128 cm⁻¹. Uma possível explicação para o evento observado seria que na presença de moléculas de água o CO se adsorve mais fracamente às nanopartículas metálicas (9).

Os catalisadores metálicos e o suporte NbOPO₄ foram testados utilizando amido como substrato. Os resultados de rendimento aos diferentes produtos formados são apresentados na Figura 3.

É possível perceber que todos os catalisadores foram ativos na hidrólise do amido, e que a dinâmica reacional se passa inicialmente com a formação de maltooligossacarídeos subsequentemente formando glicose. É também observado que na formação de glicose há um ponto máximo de rendimento em 3 h de reação, a partir do qual há uma queda perceptível levando a outros produtos a depender do tipo de catalisador.

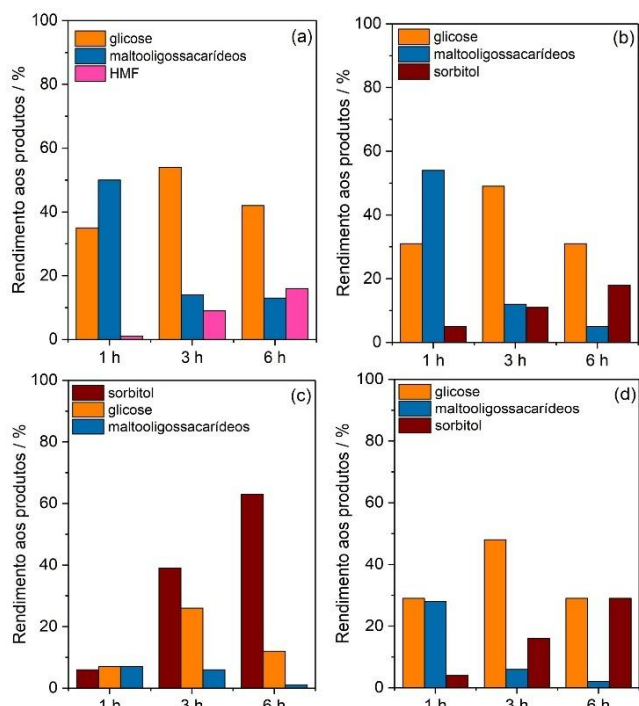


Figura 3. Rendimento a glicose, maltooligosacarídeos, HMF e sorbitol para os catalisadores NbOPO₄ (a), 1Pt/NbOPO₄ (b), 5Pt/NbOPO₄-NO₃ (c) e 5Pt/NbOPO₄-Cl (d).

A reação de controle feita utilizando apenas o suporte ácido (NbOPO₄), levou à formação crescente de HMF ao longo do tempo, com valor de 16% de rendimento em 6 h de reação (Figura 3a). É interessante notar que não foi observado a presença de frutose, indicando a completa desidratação desse intermediário da reação, e nem a formação de sorbitol. Esse perfil é característico da reação de hidrólise e subsequente desidratação do amido, sem produtos de hidrogenação devido à falta de nanopartículas metálicas. Ao adicionar 1% de platina levando ao catalisador 1Pt/NbOPO₄ (Figura 3b) observa-se a formação crescente de sorbitol ao longo do tempo de reação. Apesar de atingido baixos rendimento, 18% ao final de 6 h, o HMF não foi identificado no meio reacional. Esse resultado pode ser entendido pela diferença entre os sítios presentes nos catalisadores testados. No caso do NbOPO₄ os sítios de Brönsted responsáveis pela desidratação do amido são ativos também na desidratação da frutose formada pela isomerização da glicose na presença de sítios de Lewis. Entretanto, quando a Pt é inserida no catalisador, a glicose reage preferencialmente nos sítios metálicos favorecendo o produto de hidrogenação formando sorbitol.

Catalisadores com teor metálico mais elevados levaram a um aumento considerável ao rendimento a sorbitol (Figura 3c e 3d), principalmente utilizando o catalisador 5Pt/NbOPO₄-NO₃, que apresentou rendimento igual a 63% em 6 h de reação. Esse resultado se deve provavelmente à

maior disponibilidade de sítios ativos quando o teor metálico aumenta.

Em relação aos catalisadores contendo 5% de Pt, pode-se notar que o precursor utilizado impacta o desempenho do catalisador final. A amostra 5Pt/NbOPO₄-NO₃ foi mais efetiva na hidrogenação da glicose com rendimento a sorbitol de 40% já em 3 h de reação chegando a 63% em 6 h, enquanto 5Pt/NbOPO₄-Cl apresentou rendimento de sorbitol igual a 16% e 29% em 3 e 6 h de reação, respectivamente. Essa diferença no comportamento é atribuída aos diferentes tamanhos de partículas alcançados com cada precursor. Nanopartículas metálicas maiores presentes preferencialmente no catalisador 5Pt/NbOPO₄-NO₃ facilita a hidrogenação da glicose formando sorbitol. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Zhang e colaboradores (10) que estudaram a seletividade a sorbitol a partir de glicose utilizando catalisadores de Pt suportados em SBA-15 com diferentes teores metálicos. Segundo os autores, a seletividade ao álcool é sensível a estrutura, aumentando quase que linearmente com o tamanho das partículas metálicas (10).

Conclusões

Os resultados mostraram que catalisadores bifuncionais metálicos de Pt suportados em NbOPO₄ são eficientes para a obtenção de sorbitol diretamente a partir do amido, abrindo a possibilidade de conversão direta de biomassas amiláceas residuais. O aumento do teor metálico de 1% para 5% de Pt e o uso de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ como precursor metálico permitiram produzir nanopartículas maiores, favorecendo, assim, o rendimento ao sorbitol. O processo direto, onde as reações de hidrólise do amido e hidrogenação da glicose a sorbitol é, portanto, sensível à estrutura devido à etapa de hidrogenação, onde maiores tamanhos de partículas favorecem a formação de sorbitol.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do projeto. Agradecem também a CBMM por gentilmente ceder NbOPO₄. SJC (Proc. 351415/2023-8) e KMAS (Proc. 304488/2025-9) agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas. GLS (Proc. 162516/2022-3) também agradece a bolsa do PIBIC/CNPq/INT.

Referências

1. R. Ravindran; S. S. Hassan; G. A. Williams; A. K. Jaiswal, *Bioengineering*. **2018**, *5*, 93-113.
2. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), **2023**. Acessado: 30 de maio de 2025.
3. J. Hao; X. Song; S. Jia; W. Mao; Y. Yan; J. Zhou, *Front. Energy Res.* **2021**, *9*. DOI: 10.3389/fenrg.2021.679709.
4. Y. Sakamoto; K. Imamura; A. Onda, *ACS Omega*, **2020**, *5*, 24964-24972.

5. K. M. A. Santos; E. M. Albuquerque; T. L. Coelho; M. A. Fraga, *Biomass Conv. Bioref.* **2023**, *13*, 11865-11878.
6. V. W. Faria; K. M. A. Santos; A. M. Calazans; M. A. Fraga, *ChemCatChem.* **2023**, *15* DOI: 10.1002/cctc.202300447.
7. A. Aristizábal; S. Contreras; N. J. Divins; J. Llorca; F. Medina, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *298*, 75-89.
8. Q. Wang; D. Tichit, F. Meunier; H. Guesmi, *J. Phys. Chem.* **2020**, *124*, 9979-9989
9. Y. Li; Y. Ma; Y. Wei; P. Liang; Y. Yu; W. Pei; T. Sun, *J. Chem. Phys.* **2024**, *161*, 234709-234720.
10. X. Zhang; L. J. Durndell; M. A. Isaacs; C. M. A. Parlett; A. F. Lee; K. Wilson, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7409-7417.