

Modificação do biocarvão da casca de castanha-do-pará com ácido 12-tungstofosfórico com solvente ambientalmente amigável

Ana Alice Farias da Costa¹, Alex de Nazaré de Oliveira², Rutiléia de Jesus Paiva¹, Luiza Helena de Oliveira Pires^{3,4}, Eloísa Helena de Aguiar Andrade^{3,5}, Patrícia Teresa Souza da Luz⁶, Renata Coelho Rodrigues Noronha⁷, Geraldo Narciso da Rocha Filho³, Carlos Emmerson Ferreira da Costa³, Sameh M. Osman⁸, Rafael Luque^{9,10}, Luís Adriano Santos do Nascimento^{1,3}

¹ Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, Guamá, Belém, PA, Brasil. analilice@hotmail.com

² Universidade Federal do Amapá, Campus Marco Zero do Equador, Rodovia Josmar Chaves Pinto Km 02, Jardim Marco Zero, Macapá, AP, Brasil

³ Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, Guamá, Belém, PA, Brasil.

⁴ Escola de Ensino Médio de Aplicação, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil

⁵ Laboratório Adolpho Ducke, Coordenação de Botânica, Museu Paraense Emílio Goeldi, Avenida Perimetral, Terra Firme, Belém, PA, Brasil

⁶ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Belém, Avenida Almirante Barroso, Marco, Belém, PA, Brasil

⁷ Laboratório de Genética e Biologia Celular - GENBIOCEL, Centro de Estudos Avançados em Biodiversidade, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, Guamá, Belém, PA, Brasil

⁸ Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade King Saud, Arábia Saudita

⁹ Universidade Russa da Amizade dos Povos (Universidade RUDN), Rua Miklukho Maklaya, Moscou, Federação Russa

¹⁰ Universidade ECOTEC, Km 13,5 Samborondón, Samborondón, Equador.

Resumo/Abstract

RESUMO - Um catalisador ácido heterogêneo foi sintetizado pela ancoragem de ácido 12-tungstofosfórico (HPW) em biocarvão derivado de cascas de castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*). O catalisador funcionalizado com HPW foi preparado usando um método de sonicação em diferentes parâmetros, que utiliza solvente ambientalmente amigável, incorporando efetivamente tungstênio em uma proporção de massa de 25%. Os catalisadores foram testados para a síntese de vanilina a partir de isoeugenol, empregando peróxido de hidrogênio e acetonitrila. A caracterização dos catalisadores utilizou várias técnicas, incluindo difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X de energia dispersiva. Após dois ciclos de reação, o catalisador denominado 30HPW/CC(200-2) exibiu alta seletividade para vanilina (52%) com uma taxa de conversão significativa (60%) e uma baixa lixiviação (0,12%). Ao longo dos ciclos, a seletividade e a conversão permaneceram consistentemente. Os resultados apresentados neste estudo têm o potencial de promover um processo de produção de vanilina mais sustentável, um aditivo valioso nas indústrias de alimentos e perfumes, reconhecidos por seu alto valor econômico.

Palavras-chave: Castanha-do-pará, Biocarvão, Catálise Heterogênea.

ABSTRACT - A heterogeneous acid catalyst was synthesized by anchoring 12-tungstophosphoric acid (HPW) onto biochar derived from Brazil nut shells (*Bertholletia excelsa*). The HPW-functionalized catalyst was prepared using a sonication method at different parameters, with environmentally friendly solvent, effectively incorporating tungsten at a mass proportion of 25%. The catalysts were tested for the synthesis of vanillin from isoeugenol, employing hydrogen peroxide and acetonitrile. The characterization of the catalysts used several techniques, including X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy. After two reaction cycles, the catalyst named 30HPW/CC(200-2) exhibited high selectivity for vanillin (52%) with a significant conversion rate (60%) and low leaching (0.12%). Throughout the cycles, selectivity and conversion remained consistent. The results presented in this study have the potential to promote a more sustainable production process for vanillin, a valuable additive in the food and perfume industries, recognized for its high economic value.

Keywords: Brazil Nut, Biochar, Heterogeneous Catalysis.

Introdução

A busca por catalisadores a base de biomassas residuais que possam ser usados tanto como (6–8), catalisadores (9,10) e como suporte (11), justifica-se não apenas pelos aspectos de reciclagem desses resíduos, mas também, pelo aproveitamento de uma fonte renovável, evitando assim, consideráveis impactos ambientais.

Os resíduos gerados pela extração vegetal não possuem valor agregado, porém, o processo de pirólise é comumente utilizado para obtenção de produtos, como os bicomcombustíveis e biocarvão, que possui diversas áreas de aplicação, dentre eles, a catálise heterogênea (12,13). Os catalisadores baseados em materiais porosos, como o biocarvão, são considerados uma importante categoria de catalisadores aplicáveis em muitos processos por sua disponibilidade, baixo custo, possibilidade de impregnar substâncias que seriam homogêneas na forma livre (14). A aplicação dos biocarvões na catálise heterogênea diminui a necessidade de catalisadores comerciais onerosos (15,16).

Dentre os diversos resíduos com potencial, incluí-se uma biomassa residual com potencial catalítico na Amazônia, a castanha-do-pará, um produto florestal não-madeireiro, tem ampla distribuição na floresta amazônica (17). A castanha-do-pará é uma semente da castanheira-do-pará (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) (Figura 1), uma das maiores árvores nativas da Amazônia. Espécie protegida pela Lei 4.771, que proíbe a derrubada da árvore, é uma das maiores e mais conhecidas árvores da Amazônia. Seu fruto (ouriço) é um pixídio lenhoso e contém cerca de 20 sementes tri seriadas, de formato triangular, de casca (ou tegumento) rígida e lenhosa que envolve as amêndoas, estas são aproveitadas nas práticas de extração comercial e gera aproximadamente 90% de resíduos no processo (18). O Brasil teve uma produção de 35.351 toneladas de castanha no ano de 2023. A cada tonelada de amêndoas processadas da castanha-do-pará, tem-se 1.4 toneladas (70–90%) toneladas de resíduos descartados (19,20).

Portanto, o aproveitamento dos resíduos da castanha-do-pará para a produção de biocarvão é de suma importância, uma vez que este produto poderá agregar valor a um grande percentual do material que é descartado inadequadamente ao meio ambiente. Com base nos estudos realizados não foram encontradas evidências sobre a produção de biocarvão a partir de subprodutos da castanha-do-pará aplicados na oxidação do isoeugenol.

Experimental

Preparação do catalisador

As cascas de castanha-do-pará (frescas e coletadas no mercado Ver-O-Peso) foram lavadas com água corrente e secas em estufa a 80 °C por 8 h. Em seguida, foram moídas em moinho de facas, passadas por peneira de 1 mm e calcinadas em forno tubular sob as seguintes condições: 600 °C por 30 min., com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e vazão de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ (21). Para preparar o catalisador, 1 g de biocarvão foi adicionado a um béquer e 50 mL de água destilada. O béquer foi colocado em banho ultrassônico por 1h e 2 h. Em seguida, o equivalente a 20 e 30% em massa de tungstênio, foi adicionado, e o conteúdo foi agitado por 1 h. A solução foi seca em estufa a 110 °C por 12 h e calcinada em forno mufla a uma temperatura de 100 e 500 °C por 2 h. A amostra resultante foi rotulada como XHPW/CC(T–t), onde, X corresponde à porcentagem de tungstênio; T correspondem a temperatura de calcinação e t ao tempo de ultrassom.

Reação catalítica

Isoeugenol (0,8 mL) foi misturado com H₂O₂ (proporção 1:10) e acetonitrila (proporção 1:32) em um balão de fundo redondo. 6% do catalisador foram posteriormente adicionados à mistura. O sistema foi continuamente agitado e aquecido a 80 °C por 60 min. Após a reação, o catalisador foi recuperado por centrifugação e lavado três vezes com acetonitrila para remover quaisquer resíduos (22)

Resultados e Discussão

Quantificação dos produtos de reação por espectrofotometria ultravioleta na região do visível (UV-vis)

Os testes de lixiviação do catalisador (HPW), de conversão do isoeugenol e de formação de vanilina foram determinados por meio de espectrofotometria ultravioleta na região do visível (UV-vis), com equipamento Thermo-scientific, Modelo Evolution Array UV-visible spectrophotometer, com varredura de 200 a 600 nm e resolução de 30 scan.

As concentrações de HPW diluído em etanol foram de 5, 10, 15 e 20 mg L⁻¹, respectivamente, onde foi construída a curva de calibração com equação de absorbância de λ_{max} = 266 nm e coeficiente de correlação de R² = 0,9971 (23).

As concentrações de isoeugenol e vanilina diluído em etanol foram de 0,0164; 0,032810; 0,0493 e 0,0657 mmol L⁻¹, onde foi construída a curva de calibração com equação de absorbância de λ_{max} = 256 e 277 nm e coeficiente de

correlação de $R^2 = 0,9951$ e $0,9922$, respectivamente (24,25).

As quantificações foram realizadas seguindo a variação da intensidade da banda de adsorção para HPW lixiviado no meio reacional, isoeugenol e vanilina a partir da solução após a reação que foi diluída adequadamente com álcool

Tabela 1: Resultados de UV-vis dos testes catalíticos da reação de oxidação de isoeugenol à vanilina e do lixiviação do HPW dos catalisadores.

etílico 95% (26,27). Os resultados dos experimentos encontram-se resumidos na Tabela 1.

Catalisador	Primeira reação			Primeira reutilização		
	Conversão (%)	Seletividade (%)	Lixiviação (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Lixiviação (%)
20HPW/CC(100-1)	68	50	1,07	36	49	2,02
20HPW/CC(100-2)	41	82	2,12	8	59	2,26
30HPW/CC(100-1)	87	19	0,23	35	17	0,23
30HPW/CC(100-2)	38	66	1,23	36	86	1,10
20HPW/CC(200-1)	67	47	1,21	49	53	1,75
20HPW/CC(200-2)	76	65	0,77	45	66	1,89
30HPW/CC(200-1)	56	68	0,98	31	59	1,25
30HPW/CC(200-2)	62	56	0,61	60	52	0,12
20HPW/CC(300-1)	62	54	1,28	45	51	1,65
20HPW/CC(300-2)	57	60	1,53	58	50	1,33
30HPW/CC(300-1)	67	48	0,67	57	45	0,76
30HPW/CC(300-2)	48	65	1,17	57	48	0,84
20HPW/CC(400-1)	40	79	1,98	46	65	1,71
20HPW/CC(400-2)	63	50	1,35	64	47	1,11
30HPW/CC(400-1)	57	63	0,9	46	52	0,7
30HPW/CC(400-2)	74	40	0,52	46	70	1,05
20HPW/CC(500-1)	70	42	1,09	62	46	1,15
20HPW/CC(500-2)	72	40	1,01	70	42	0,86
30HPW/CC(500-1)	62	53	0,76	51	53	0,82
30HPW/CC(500-2)	71	45	0,61	71	42	0,49

De acordo com os testes acima, dentre os 20 catalisadores preparados, o 30HPW/CC(200-2), apresentou

uma menor lixiviação em duas reações consecutivas (0,69 e 0,12%), e assim conservou o caráter heterogêneo,

também apresenta taxas de conversão e seletividade favoráveis (66 e 60 para primeira reação e 55 e 52% para a segunda reação) e economia de energia quando comparado aos catalisadores com maior temperatura de calcinação. Portanto, desse ponto em diante outros estudos mais detalhados de caracterização serão centrados sobre o 30HPW/CC(200-2).

Caracterização do catalisador do melhor catalisador

Espectro de Infravermelho com Transformação de Fourier (IV-TF)

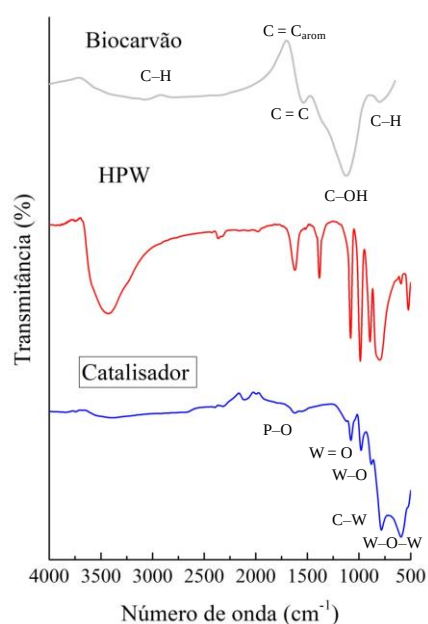


Figura 1. Análise IV-TF do biocarvão, HPW e catalisador.

O espectro de infravermelho do biocarvão é mostrado na Figura 1, observa-se que existem grupos funcionais relacionados aos três componentes de biomassa. A banda que se apresenta entre 3200 e 2750 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H alifático. Vibrações de estiramento entre 1600 e 1800 cm^{-1} indicam a presença de vibrações C=C em aromáticos e vibrações C=C de olefinas centradas por volta de 1750 cm^{-1} . O conjunto de bandas que se estende de 1000 até 1500 cm^{-1} , são atribuídos a estiramentos C-OH e modos de flexão de grupos alcoólicos, fenólicos e carboxílicos. Entre 800 e 500 cm^{-1} bandas características, atribuídas a vibrações C-H aromáticas fora do plano. (28). Também por volta de 1250 cm^{-1} ocorre o estiramento simétrico do grupo C-O da celulose, hemicelulose e lignina.

A presença do ânion de Keggin na superfície do carvão através da estrutura do ânion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ serve de modelo para esta classe de heteropoliácido, consistindo de um

tetraedro PO_4 rodeado por quatro grupos W_3O_{13} formados por octaedros (11,29). Por tanto, a análise de IV-TF do catalisador (Figura 1), feita para confirmar a presença do tungstênio na superfície do biocarvão apresenta quatro tipos de bandas de oxigênio para esse composto, entre 700 e 1200 cm^{-1} . As bandas típicas para PO (1080 cm^{-1}), W = O (983 cm^{-1}), W-O e C -W (898 cm^{-1}) e W-O -W (797 cm^{-1}) são exibidos no espectro, confirmando a presença do tungstênio na superfície do biocarvão. (11)

Análise de Difração de Raio X (DRX)

Na Figura 2 A, verifica-se, através do difratograma da amostra do biocarvão produzido da casca de castanha-do-pará, o comportamento é típico de material amorfo, sem qualquer pico de fase cristalina, uma vez que a amostra foi degradada pelo tratamento térmico a 600 °C, comprovando a utilização do material, sem nenhum tipo de tratamento químico, como suporte para o catalisador.

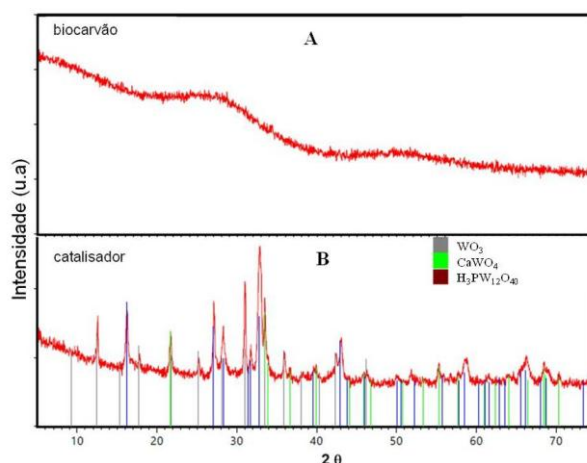


Figura 2. Difratograma de Raio X do biocarvão e catalisador

A análise de DRX (Figura 2 B) evidenciou que o material após impregnação com ácido 12-fosfotúngstico (catalisador) exibiu reflexões característica da fase WO_3 como fase mais abundante, seguida de $\text{Ca}(\text{WO}_4)_2$, e uma terceira fase com fósforo e tungstênio (11). Os picos característicos do HPW são centrados em $2\theta = 10,3^\circ, 25,3^\circ, 34,6^\circ$, valores condizentes com os resultados encontrados na amostra do catalisador. Observa-se também que os picos característicos do HPW localizados em $2\theta = 10 - 50^\circ$ são bem intensos com 30% em teor de HPW suportado no biocarvão. Essa análise comprova, portanto, que a impregnação foi eficaz corroborada pela análise EDS (Figura 3). Esses resultados são condizentes com os encontrados na literatura (11). A produção de material carbonáceo a partir de resíduos, seguida da modificação da superfície do carbono, pode ser uma rota viável e atraente para novas aplicações dos resíduos. A quantidade e a

natureza dos sítios ácidos superficiais são essenciais para a aplicação deste tipo de carbono, como o tungstênio (30)

Espectroscopia de energia dispersiva de fluorescência de raios X (EDS)

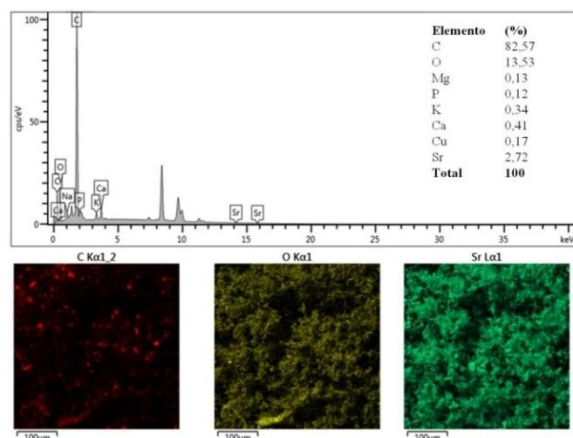


Figura 3. Análise EDS do biocarvão

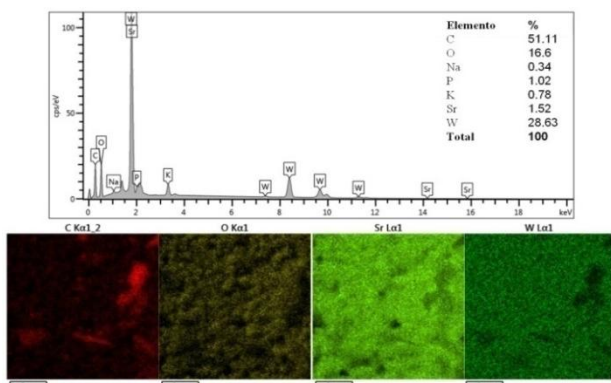


Figura 4. Análise EDS do catalisador.

O presente catalisador 30HPW/CC(200-2) apresentou conversão máxima de isoeugenol de 62% com a excelente seletividade de vanilina de 56% e manteve condições de reciclabilidade pela sua baixa taxa de lixiviação. A melhor atividade observada durante os estudos de reciclagem pode ser devido à presença de tungstênio como oxo-espécie (WO_3), que é formado na presença de peróxido.

Conclusões

Neste estudo, foi desenvolvido um método para a preparação de material catalítico impregnado com HPW. Através dos resultados da reação de oxidação e caracterização do catalisador, conclui-se que o método de impregnação utiliza solvente ambientalmente amigável tornou possível a impregnação efetiva do tungstênio na proporção de 25% em massa.

A caracterização dos catalisadores pelas técnicas de EDS, DRX, FTIR, MEV e UV-vis mostrou que a casca da castanha-do-pará tem potencial como suporte catalítico para o ácido 12-fosfotúngstico tornando-o mais estável termicamente e possibilitando a aplicação de forma catalítica na forma heterogênea.

De acordo com o método de análise UV-vis, para a reação de oxidação do isoeugenol à vanilina, o catalisador apresentou eficiência, devido à alta conversão (62% e seletividade (56%) e a baixa lixiviação do HPW.

Os resultados obtidos no presente estudo incentivam a busca de aplicações variadas tanto para o catalisador 30HPW/CC(200-2) quanto para o suporte de biocarvão em reações de oxidação e remoção de metais pesados, entre outros.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PROPESP/UFPA pelo apoio. Este trabalho foi financiado pelo CNPQ, bolsa número 315279/2021-4 (bolsa LASN), BASA (233/2022) e CAPES (bolsa da AAFC).

Referências

1. G.A. Martău; L.F. Călinoiu; D.C. Vodnar. Trends in Food Science and Technology. **2021**, 109, 579–92.
2. E.V. Gusevskaya; L. Menini; L.A. Parreira; R.A. Mesquita; Y.N. Kozlov. J Mol Catal A Chem. **2012**, 140–7.
3. Z. Ma; S. Dai. Nano Res. **2011**, 4, 3–32.
4. C. Petit; T.J. Bandoz. Microporous Mesoporous Mater. **2009**, 118, 61–7.
5. J. Alcañiz-Monge; G. Trautwein; J.P. Marco-Lozar. Appl Catal A Gen. **2013**;468:432–41.
6. A.A. Spagnoli; D.A. Giannakoudakis; S. Bashkova. J Mol Liq. **2017**;229:465–71.
7. A. Rahman; H.J. Hango; L.S. Daniel, V. Uahengo, S.J. Jaime; S.V.H.S. Bhaskaruni, et al. J Clean Prod. **2019**;237:117689.
8. Freitas J. V.; Nogueira F.G.E.; Farinas CS. Ind Crops Prod. **2019**, 137, 16–23.
9. I.M. Mendonça; F.L. Machado; C.C. Silva; S. Duvoisin Junior; M.L. Takeno; P.J. de Sousa Maia; et al. Energy Convers Manag. **2019**, 200, 112095.
10. E.K.L. Mares, M.A. Gonçalves, P.T.S. da Luz, G.N. da Rocha Filho, J.R. Zamian, L.R.V. da Conceição. Fuel. **2021**, 299.
11. R.P. de Almeida; R.C. Gomes Aciole; A. Infantes-Molina; E.Rodríguez-Castellón; J.G. Andrade Pacheco; I. Lopes Barros. J Clean Prod. **2021**, 282.
12. A.A.F. Costa; A. de Oliveira; R. Esposito; C. Len; R. Luque; R.C.R. Noronha et al. Catalysts. **2022**, 12, 570.

13. A. Costa; L. Pires; B. Padrón Rodríguez; G. Rocha Filho; R. Luque et al. **2022**, 518.
14. C. Ma; C. Xu, M Shi, G. Song, X. Lang. J Power Sources. **2013**, 242, 273–9.
15. IM Lokman, U Rashid, YH Taufiq-Ya. Arab J Chem. **2016**, 9, 179–89.
16. LH Tamborini, MP Militello, J Balach, JM Moyano, CA Barbero, DF Acevedo. Arab J Chem. **2019**, 12, 3172–82.
17. CDR de Souza, K de C da Silva. Res Soc Dev. **2021**, 10, 1–13.
18. F. Andrade; S. Magno; D.O. Mota in III Anal Congresso Brasileiro de Tecnologia da Madeira, Florianopolis, 2017.
19. Nogueira R, Ruffato S, Carneiro J, Pires E, Alveres V. Sci Electron Arch. **2014**, 6, 7–17.
20. Daiane Brito dos Anjos, Ribeiro CF, Nunes TA, Silva J da. J Chem Inf Model. **2017**, 4, 193–9.
21. A.B. Ferreira; E.L. Foletto in 22º Anal Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, **2016**, 9058–69.
22. Franco A, De S, Balu AM, Romero AA, Luque R.. ChemistrySelect. **2017**, 2, 9546–51.
23. A. N. Oliveira et al. Materials. **2019**, 12, 1431.
24. M. Ashengroph. Biotech. **2017**, 7, 1–9.
25. M. R. Maurya. et al. Inorganica Chimica Acta journal. **2015**, 434, 230–238.
26. O. D. S. Lacerda et al. Fuel. **2013**, 108, 604–611.
27. C. F. Oliveira et al. Applied Catalysis A: General. **2010**, 372, 153–161.
28. Apaydin-Varol E, Pütün AE. J Anal Appl Pyrolysis. **2012**, 98, 29–36.
29. E. Caliman, J. Dias, S. Dias, A. Prado. **2005**, 108, 816–25.
30. M. Goncalves, C.S. Castro, L.C.A. Oliveira, W.A. Carvalho. Fuel Process Technol. **2015**, 138, 695–703.
31. L. Filiciotto, M.D. Márquez-Medina, A. Pineda, A.M. Balu, A.A. Romero, C. Angelici, et al. Catal Today. **2021**, 368, 281–90.