Síntese de biocarvão modificado com ácido 12-tungstofosfórico para reação de oxidação do isoeugenol em vanilina

Ana Alice Farias da Costa\*, Alex de Oliveira de Nazaré, Rutiléia de Jesus Paiva, Maitê Thaís Barros Campos, Luiza Helena de Oliveira Pires, Eloísa Helena de Aguiar Andrade, Patricia Teresa Souza da Luz, Carlos Emmerson Ferreira da Costa, Geraldo Narciso da Rocha Filho, Luís Adriano Santos do Nascimento\*

1Laboratório de Óleos da Amazônia/Programa de Pos Graduação em Química/Universidade Federal do Pará, Belém,Pará

adrlui1@yahoo.com.br;analilice@hotmail.com;

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, um catalisador com ácido 12-tungstofosfórico (HPW) suportado em biocarvão obtido da casca da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) foi preparado e utilizado como catalisador ácido heterogêneo para produzir vanilina a partir de isoeugenol com peróxido de hidrogênio em solvente acetonitrila. O catalisador, biocarvão funcionalizado por HPW, foi preparado por um método de sonicação e caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, e espectroscopia ultravioleta-visível. 30HPW/ CC( 200-2), mostrou uma boa seletividade à vanilina (55%) em alta conversão (69%).

*Palavras-chave: valorização de resíduos, biocarvão, catálise heterogênea, oxidação de isoeugenol, vanilina, Amazônia.*

ABSTRACT - In this study, a catalyst with 12-tungstophosphoric acid (HPW) supported on biochar derived from Brazil nut shell (Bertholletia excelsa) was prepared and used as a heterogeneous acid catalyst for the production of vanillin from isoeugenol using hydrogen peroxide in acetonitrile solvent. The HPW-functionalized biochar catalyst was prepared via a sonication method and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. The catalyst, 30HPW/CC(200-2), exhibited good selectivity towards vanillin (55%) at high conversion (69%).

*Keywords: waste valorization, biochar, heterogeneous catalysis, isoeugenol oxidation, vanillin, Amazon.*

## Introdução

A vanilina é um composto amplamente empregado na indústria de alimentos, perfumes e produtos de uso diário. Pode ser obtida por algumas substâncias, dentre elas o eugenol (4-alil-2-metoxifenol) e isoeugenol [2-metoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol]. (1) A exploração de vários sistemas catalíticos para transformação do isoeugenol em vanilina tem sido estudada. Apesar do progresso feito, ainda é altamente desejável desenvolver novos catalisadores com sítios ativos bem definidos para síntese altamente eficiente de vanilina de forma segura e economicamente viável e a compreensão do mecanismo de reação em nível atômico. (2),portanto, são necessários catalisadores alternativos.

Na busca pela produção de uma ampla gama de produtos químicos finos, os óxidos de molibdênio e tungstênio são considerados catalisadores promissores devido às suas propriedades ácidas conforme descrito na literatura (3) Em alguns casos, carvões ativados são usados como suporte para essas espécies catalíticas.

Nos últimos anos, o uso de catalisadores à base de biomassa em processos de transformação química tem se expandido consideravelmente tendo em vista as vantagens relacionadas ao consumo de energia, simplicidade operacional, economia e respeito ao meio ambiente, conforme descrito na literatura (4) fazendo com que grande parte da biomassa residual liberada para decomposição natural seja utilizada na produção de catalisadores sustentáveis alternativos (5-9).

A exploração da castanha-do-pará é uma das principais atividades econômicas da região amazônica. Essa atividade sustenta milhares de extrativistas e toda uma oligarquia pelo seu valor. (10) Portanto, o aproveitamento dos resíduos da castanha-do-pará para a produção de biocarvão pode agregar valor ao material descartado de forma inadequada no meio ambiente.

## Experimental

As cascas da castanha-do-pará foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 80°C por 8 horas. Em seguida, foram moídos em moinho de facas, passados por peneiras de 1 mm e calcinados em forno tubular nas seguintes condições: 600°C por 30 min a uma taxa de aquecimento de 10°C min -1 e 50 mL min - 1 de Fluxo de N2, conforme descrito na literatura(11). Primeiramente, 1 g de biocarvão (suporte) foi adicionado a um béquer, seguido da adição de 50 mL de água destilada. O béquer foi colocado em banho ultrassônico por 2 h. Ao final desse tempo, foi adicionado 0,56 g de ácido 12-fosfotungstico, equivalente a 30% em massa de tungstênio (12) e o conteúdo foi agitado por 1 h. A solução foi seca em estufa a 110°C por 12 h e calcinada em mufla a 200 °C por 2h. A amostra obtida foi designada como 30HPW/ CC( 200-2).

Isoeugenol (0,8 mL), H2O2 (proporção 1:10), acetonitrila (proporção 1:32) e 6 % de catalisador foram adicionados a um balão de fundo redondo. O sistema foi aquecido a 80 °C sob agitação contínua por 60 min. O catalisador foi recuperado por centrifugação e lavado três vezes com acetonitrila para remover os resíduos, conforme descrito na literatura(13)

## Resultados e Discussão

O catalisador foi caracterizado empregando uma análise multitécnica, incluindo DRX, MEV, FTIR. A análise DRX revelou a presença de amorfo para o biocarvão e a presença do heteropoliácido após o processo de impregnação. Tais resultados de DRX foram confirmados por FTIR.

A análise FTIR presença do ânion Keggin, PW12O403−, na superfície do carvão serve como modelo para esta classe de heteropoliácido; este ânion consiste em um tetraedro PO4 circundado por quatro grupos W3O13 formados por octaedros (14-15). Portanto, a análise FTIR do catalisador (Figura 2), realizada para confirmar a presença de tungstênio na superfície do biocarvão, mostra quatro bandas de oxigênio para esse composto, entre 700 e 1200 cm−1. 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 observadas em o espectro, confirmando a presença de tungstênio na superfície do biocarvão.(14)

Figura 1. Espectros DRX do biocarvão e catalisador.Figura 2. Espectros FTIR do biocarvão, HPW e catalisador.

*Testes catalíticos de oxidação de isoeugenol*

Para a oxidação seletiva de isoeugenol a vanilina usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, monitoramos e analisamos a reação por cromatografia gasosa (GC) para quantificar e identificar a vanilina e outros compostos obtidos durante as reações. As condições oxidativas do peróxido investigadas no presente trabalho podem favorecer reações colaterais que levam à formação de produtos indesejáveis.(16) Análises GC de misturas de produtos mostraram a presença de quatro produtos principais: (a) vanilina, (b) vanilil metil cetona (c) eugenol e (d) metil 3-hidroxi-4- metoxifenilacetato (Figura 3).



Figura 3. Principais produtos de oxidação do isoeugenol: (A) vanilina, (B) vanilil metil cetona, (C) eugenol e (D) metil(3-hidroxi-4-metoxifenil).

As corridas em branco (na ausência de um catalisador) mostraram uma baixa conversão dos sistemas (<10%), enquanto que uma seletividade surpreendentemente alta para a vanilil metil cetona (<54%) foi observada (Figura 3), sinalizando a importância dessa molécula no mecanismo da reação similar ao descrito na literatura.(17) Comparativamente, o suporte biocarvão puro apresentou baixa conversão de isoeugenol (<16%), com baixa seletividade para vanilina (19,30%) e 3-hidroxi-4-metoxi fenil acetato de metila (<21%) em comparação com a seletividade para vanilil metil cetona (28%) obtida como produtos principais. Assim, o biocarvão não foi muito ativo na oxidação do isoeugenol para produzir vanilina, indicando que a atividade catalítica é principalmente devida ao HPW. Também foi realizado um experimento controle com HPW em quantidade próxima a 27 mg (referente à carga real impregnada no biocarvão utilizado em cada reação), proporcionando alta conversão (<73%) de isoeugenol e alta seletividade (>35%) para a vanilina (Figura 4).



Figura 4. Resultados catalíticos da oxidação de isoeugenol a vanilina usando os diferentes sistemas catalíticos em estudo. Condições da reação: 0,8 mL de isoeugenol, 1,2 mL de H2O2, 7 mL de acetonitrila, 0,05 g de catalisador, 80 °C, 1 h de reação. Todas as reações foram realizadas em triplicata para reduzir possíveis erros.

Embora o HPW não suportado, quanto ele suportado [30HPW/ CC(200-2)] forneceram seletividades próximas de isoeugenol ao fim do tempo de reação, o catalisador 30HPW/CC(200-2) demonstrou uma maior seletividade para o produto de interesse, a vanilina (<54%) (Figura 4). Este resultado pode ser atribuído a um efeito de “aprisionamento” de HPW e isoeugenol dentro dos poros do catalisador 30HPW/CC(200-2), levando a menores quantidades de produtos secundários, conforme descrito na literatura (13,16,18). Portanto, o uso de HPW suportado em um biocarvão aponta para a eficiência do HPW como a fase cataliticamente ativa.

Os resultados aqui obtidos após 60 min de reação são comparáveis aos relatados por Franco et al.,(13) utilizando um catalisador Nb/Al-SBA-15 na oxidação de isoeugenol em condições otimizadas (69% conversão, 66% de seletividade à vanilina em 2 h de reação a 90 °C). E ao estudo de Bohre et al. (19) que utiliza o catalisador de óxido de cobre suportado por óxido de grafeno reduzido (CuO x (20)/rGO) eficaz na oxidação de isoeugenol com alta conversão (87%) e alto rendimento de vanilina (53%) sob condições de reação brandas (50 °C), o sistema teve que operar sob 4 bar O2 por 24 h para minimizar a quantidade de subprodutos. Tais estudos reforçam os resultados obtidos e a possibilidade do uso de suportes catalíticos de baixo custo e técnicas de impregnação menos nocivas ao meio ambiente.

## Conclusões

Neste estudo, foi desenvolvido um método simples para preparar um material catalítico impregnado com HPW. Com base nos resultados de nossa caracterização do catalisador e seu desempenho na oxidação de isoeugenol a vanilina, concluímos que nosso método de impregnação sem solventes tóxicos e corrosivos permitiu que o tungstênio fosse efetivamente impregnado na proporção de 25% em massa.

A caracterização dos catalisadores mostrou que a casca da castanha-do-pará tem potencial como suporte catalítico para HPW, aumentando sua estabilidade térmica e possibilitando seu uso como catalisador heterogêneo.

Para a reação de oxidação do isoeugenol a vanilina, as reações do presente estudo foram conduzidas por 60 min a uma temperatura de 80°C e com uma proporção de peróxido de 1:10 em relação ao isoeugenol e 1:32 em relação ao acetonitrila (como solvente), com uma quantidade de catalisador de 6%. Nessas condições, foi atingida uma conversão máxima de isoeugenol de 69%, onde a distribuição do produto seguiu a ordem vanilina (>54%) > vanilil metil cetona (<28%) > metil3-hidroxi-4-metoxi fenil acetato (<18%). O HPW puro mostrou 72% de conversão com uma distribuição de produto de metil3-hidroxi-4-metoxi fenil acetato (<37%) > vanilina (<36%) > vanilil metil cetona (<25%).

As descobertas relatadas no presente trabalho podem abrir caminho para um processo mais sustentável de produção de vanilina, um aditivo alimentar e perfumado de alto valor agregado. Esperamos que os resultados apresentados no presente estudo impulsione a busca de diversas aplicações tanto para o catalisador 30HPW/ CC( 200-2) quanto para o suporte biocarvão em reações de oxidação e remoção de metais pesados, entre outras aplicações

## 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 de doutorado da AAFC).

## Referências

1. RAHMANIVAHID, B. et al. Mechanochemical synthesis of CuO/MgAl2O4 and MgFe2O4 spinels for vanillin production from isoeugenol and vanillyl alcohol. Molecules, **2019**, v. 24, n. 14.

2. ZHAO, X. et al. Metal Oxide-Stabilized Hetero-Single-Atoms for Oxidative Cleavage of Biomass-Derived Isoeugenol to Vanillin. ACS Catalysis, **2022**, v. 12, n. 14, p. 8503–8510.

3. MA, Z.; DAI, S. Desenvolvimento de novos catalisadores de ouro suportados: uma perspectiva de materiais. Nano Research,**2011**, 4, 1, 3–32, 12.

4. TAMBORINI, L. H. et al. Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions. Arabian Journal of Chemistry, **2019**, 12,8, 3172–3182.

5. ARAUJO, R. O et al. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. Energy Conversion and Management, **2019**, 196, 4, 821–830.

6. BASTOS, R. R. C. et al. Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste. Conversão e Gestão de Energia. **2020**, 205, 10, 112457.

7. CORRÊA, A. P. DA L. et al. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. RSC Advances, **2020,** 10, 34, 20245–20256.

8. COSTA, A. et al. Recent advances on catalytic deoxygenation of residues for bio-oil production : An overview. **2022,** v. 518.

9. MARES, EKL et al. Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. Fuel, **2021**, 299, 12.

10. MELO, S. et al. Production and characterization of absorbent heat from the bark of residual Brazil nut bark (Bertholletia Excelsa l.). Chemistry Central Journal, **2015**, 1–9.

11. FERREIRA, A. B.; FOLETTO, E. L. Produção De Biochar a Partir De Pirólise De Biomassas E Sua Aplicação Como Adsorvente, **2016,** 9058–9069.

12. YU, H. et al. Microwave-Assisted Preparation of Coal-Based Heterogeneous Acid Catalyst and Its Catalytic Performance in Esterification. Journal of Cleaner Production, **2018,**  183, 67–76.

13. FRANCO, A. et al. Selective Oxidation of Isoeugenol to Vanillin over Mechanochemically Synthesized Aluminosilicate Supported Transition Metal Catalysts. ChemistrySelect, **2017**, 2, 29, 9546–9551.

14. ALMEIDA, R.P. et al. Residue-based activated carbon from passion fruit seed as support to H3PW12O40 for the esterification of oleic acid. Journal of Cleaner Production,**2021**, 282.

15. HASSAN, S. M. et al. Surface acidity, catalytic and photocatalytic activities of new type H3PW12O40/Sn-TiO2 nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2019**, v. 577, p. 147–157.

16. GARCÍA-ALBAR, P. et al. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of isoeugenol to vanillin using microwave-assisted synthesized metal loaded catalysts. Molecular Catalysis, **2021**, 506, 3.

17. FILICIOTTO, L. et al. Continuous flow study of isoeugenol to vanillin: A bio-based iron oxide catalyst. Catalysis Today, **2021,** 368, 281–290.

18. MARQUEZ-MEDINA, MD et al. Marquez‐Medina - Síntese de Fluxo Contínuo de Nanopartículas de Óxido de Ferro Magnético Suportado ChemSusChem, **2018,** 11, 389–396.

19. BOHRE, A. et al. Aerobic Oxidation of Isoeugenol to Vanillin with Copper Oxide Doped Reduced Graphene Oxide. ChemistrySelect, **2017**, 2, 10, 3129–3136.