Utilização de cascas de caroço de murumuru como precursoras de um biocarvão sulfonado na síntese de vanilina

Maitê T. B. Campos1\*, Luiz A. B. Santos1, Larissa C. P. Gatti1, Ana A. F. da Costa1, Eloisa H. de A. Andrade2, Patrícia T. S. da. Luz3, Luiza H. O. Pires4, José R. Zamian1, Geraldo N. R. Filho1, Luís A. S. do Nascimento1.

1Laboratório de Óleos da Amazônia, Universidade Federal do Pará.

2Museu Paraense Emílio Goeldi.

3Instituto Federal do Pará.

4Escola de Aplicação da Universidade Federal do Pará

\*mtbcampos16@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – O murumuru é uma fruta com grande relevância pelos seus ótimos princípios ativos, suas polpas e amêndoas são utilizadas, mas as cascas são tratadas como resíduo. Essas cascas têm potencial para serem convertidas em carvões ácidos e podem ser utilizadas na reação de oxidação de álcool vanílico à vanilina, que é um flavorizante comercial muito utilizado. O catalisador teve uma ótima reatividade, convertendo 100% do reagente inicial, além de demonstrar caráter heterogêneo nas reações de reuso. No tempo de 1 hora apresentou seletividade menor que na reação em branco, indicando a superoxidação da vanilina. Caracterizações adicionais e outros testes com a redução do tempo reacional são necessários para obter maiores conversões em vanilina.

*Palavras-chave: cascas de murumuru, catalisador ácido, álcool vanílico, vanilina.*

ABSTRACT - The murumuru fruit holds significant importance due to its valuable active components. While its pulps and kernels are utilized, the peels are considered waste. These peels hold the potential to be transformed into acidic charcoals and employed in the oxidation reaction of vanillic alcohol to vanillin, a widely used commercial flavoring compound. The catalyst displayed excellent reactivity, completely converting the initial reagent, and exhibited heterogeneous characteristics in reuse reactions. Within 1 hour, it demonstrated lower selectivity compared to the blank reaction, indicating overoxidation of vanillin. Additional characterizations and further tests involving reduction of reaction time are required to achieve higher vanillin conversions.

*Keywords: murumuru husks, acidic catalyst, vanillic alcohol, vanillin.*

## Introdução

O murumuru é um fruto amazônico e seu valor comercial está atrelado, principalmente, à manteiga extraída das amêndoas contidas nos caroços, para aplicação na indústria cosmética (1). As cascas representam pouco mais da metade do peso dos caroços de murumuru e, após a retirada das amêndoas, se tornam um rejeito agroindustrial (2).

Biomassas lignocelulósicas residuais como precursoras de catalisadores ácidos já são amplamente utilizadas na literatura e, além reduzirem os custos da síntese, podem apresentar características benéficas oriundas do carvão, como uma boa estabilidade térmica, alta porosidade e elevada área superficial (3).

A vanilina é o principal componente responsável pelo aroma e gosto da baunilha. Devido a isso, é um dos flavorizantes comerciais mais utilizados, sendo aplicado em diversos setores, como na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica, dentre outras (2).

Estudos sobre a molécula de vanilina ampliam suas aplicações, tal como a utilização como bloco de construção em polímeros (4). Diante disso, é esperado que até 2025 o mercado mundial de vanilina atinja $724,5 milhões (5).

## Experimental

*Preparo do catalisador*

O preparo do catalisador seguiu o descrito em Corrêa e colaboradores (3). As cascas de murumuru foram trituradas e passaram por uma peneira de 35 mesh. O processo de carbonização ocorreu em forno tubular a uma temperatura de 600 ºC, por 1 hora, sob taxa de aquecimento de 10 ºC min-1 e fluxo de N2 de 80 mL min-1.

O biocarvão obtido foi sulfonado em sistema de refluxo, com ácido sulfúrico concentrado a uma razão de 1:10 m/v (biocarvão/ácido), durante 4 horas e sob uma temperatura de 200 ºC. Após esse processo, o conteúdo foi diluído em 1 L de água destilada, de maneira a diminuir os riscos, para passar pelo processo de filtragem à vácuo. O biocarvão foi lavado com água destilada até a água de lavagem se encontrar em pH próximo de 7 e seco em estufa a 110 ºC.

*Testes catalíticos*

Os testes catalíticos foram feitos de acordo com o descrito por Saberi e colaboradores(6). Em que foi adicionado 0,77g de álcool vanílico, 8 mL de acetonitrila, 1,2 mL de H2O2 50% e 0,1g de catalisador, previamente seco a 110 ºC, em um sistema de refluxo por 1 hora, na temperatura de 80 ºC. Foram realizadas 3 reações de reuso do catalisador e 1 branco, sem presença do catalisador, seguindo as mesmas proporções.

Para avaliar o percentual de conversão de álcool vanílico em vanilina os produtos reacionais foram submetidos à análise por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-FID).

## Resultados e Discussão

*Testes catalíticos*

Nos resultados da análise de CG-FID, descritos na tabela 1, é possível verificar que na reação do branco a conversão de álcool vanílico em vanilina foi de 17,97% e a seletividade de 52,10%. A 1ª reação com a utilização do catalisador apresenta conversão e seletividade de 11,88%, ambos os resultados menores que os obtidos nas reações em branco. No entanto, na tabela 2, é possível verificar que o álcool vanílico foi totalmente convertido na reação com o uso do catalisador, enquanto na reação em branco apenas 34,49% do reagente foi convertido. Indicando que o álcool vanílico pode ter sido convertido em vanilina, mas, ao permanecer em contato com o peróxido de hidrogênio presente na solução, a vanilina pode ter se oxidado novamente em metóxi-hidroquinona. Esse fenômeno é denominado superoxidação da vanilina (7) e a concentração desse subproduto identificada na 1ª reação pelo CG-FID, de 31,07%, corrobora a hipótese supracitada.

**Tabela 1.** Porcentagem de conversão e seletividade em vanilina de cada reação.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Conversão (%) | Seletividade (%) |
| Branco | 17,97 | 52,10 |
| 1ª reação | 11,88 | 11,88 |
| Reuso 1 | 16,65 | 16,65 |
| Reuso 2 | 46,77 | 49,29 |
| Reuso 3 | 31,09 | 38,88 |

Outro fator indicativo da superoxidação da vanilina é observado ao verificar que a conversão em vanilina, tabela 1, é crescente após a primeira e segunda reação de reuso. Sugerindo que com a perda de eficiência do catalisador - observada na tabela 2 com o decaimento na conversão do reagente inicial após as reações – o álcool vanílico foi convertido em vanilina em um tempo mais demorado, fazendo com que a vanilina convertida ficasse em contato com o peróxido de hidrogênio por um tempo menor, diminuindo a superoxidação.

**Tabela 2.** Porcentagem de álcool vanílico (reagente inicial) que foi convertida durante os testes catalíticos.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Branco | 1ª Reação | Reuso 1 | Reuso 2 | Reuso 3 |
| Álcool Vanílico convertido  (%) | 34,49 | 100,00 | 100,00 | 94,89 | 79,96 |

## Conclusões

O catalisador testado mostrou uma ótima atividade catalítica, convertendo 100% do reagente inicial nos dois primeiros ciclos de reações, bem como característica heterogênea. Dessa forma, este catalisador apresenta um grande potencial para utilização em reações catalíticas ácidas.

Caracterizações adicionais do catalisador e mais testes reduzindo o tempo reacional devem ser realizados para obter maiores resultados de conversão e seletividade em vanilina.

## Agradecimentos

À CAPES, FAPESPA, BASA, LAPAC, PPGBIOTEC e à Universidade Federal do Pará.

## Referências

1. V.S. Bezerra; L.F. Damasceno. Espécies Oleaginosas Nativas da Região Norte - Astrocaryum murumuru. Em: Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial – Plantas para o Futuro – Região Norte. L. Coradin; Ed. Brasília, DF: MMA, **2022**. Série Biodiversidade. Vol. 53, 1125-1136.
2. M. T. B. Campos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, **2023**.
3. A. P. Corrêa *et al*. RSC Advances. **2020**, 10, 20245–20256.
4. M. FACHE; B. BOUTEVIN; S. CAILLOL. European Polymer Journal. **2015**. 68, 488–502.
5. S. RAWAT; *et al*. Applied Catalysis A: General. **2020**, 598, 117567.
6. SABERI, F. et al. Catalysis Communications. **2019**, 118, 65–69.
7. W. SCHLEMMER *et al*. Angewandte Chemie International Edition, **2020**, 59(51), 22943–22946.