



Biocarvões de casca de laranja modificada com cloreto de cobre: avaliação do potencial catalítico em síntese multicomponente

*Mateus Oliveira Silva (PG)¹, Matheus Julien Ferreira Bazzana (PQ)² e Guilherme Max Dias Ferreira (PQ)³

Grupo de Materiais, Interfaces e Soluções (MatIS), Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais, Lavras, Minas Gerais, Brasil, 37200-900.

oliveira.mateusosilva@gmail.com.br¹; matheus.julien@gmail.com²; guilherme.ferreira@ufla.br³

RESUMO

A busca por catalisadores alinhados com os princípios da química verde incentiva o desenvolvimento de materiais eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis. A casca de laranja (*Citrus sinensis*), resíduo abundante no Brasil, foi previamente modificada com cloreto de cobre e pirolisada para gerar espécies de cobre suportadas em biocarvão, tendo seu potencial catalítico na reação de síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexaidroquinolina-3-carboxilato avaliado. Diferentes metodologias de pré-incorporação do sal de cobre à biomassa foram avaliadas e os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. Clinoatacamita foi formada nos materiais oriundos da pré-modificação com cloreto de cobre, sem ajuste do pH, enquanto o cobre metálico foi formado quando o pré-tratamento da biomassa envolveu o aumento do pH. Apesar de não promoverem efeito catalítico sobre a reação estudada, a manutenção do rendimento de síntese observado na ausência dos biocarvões demonstra o potencial do biocarvão de casca de laranja como suporte para outras espécies catalíticas ativas na síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexaidroquinolina-3-carboxilato.

Palavras-chave: Resíduo Agroindustrial, Reação Multicomponente, Clinoatacamida, Hexaidroquinolina.

Introdução

No cenário contemporâneo, observa-se uma crescente preocupação com os riscos ambientais e sociais associados aos danos causados ao meio ambiente. A necessidade de mitigar os impactos ambientais negativos tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, especialmente aquelas que promovem o reaproveitamento de resíduos e a substituição de processos convencionais por alternativas mais ambientalmente seguras. O Brasil, maior produtor mundial de laranja (*Citrus sinensis*), produziu aproximadamente 16,5 milhões de toneladas na safra de 2023-2024, gerando cerca de 6,93 milhões de toneladas de resíduos, principalmente cascas (1). A metodologia de reaproveitamento mais utilizadas para esses resíduos é a extração de óleos essenciais (2). No entanto, recentemente, a utilização desses materiais para produção de biocarvões - materiais carbonáceos obtidos por pirólise ou outros processos térmicos sob atmosfera inerte - tem se mostrado eficiente para diferentes aplicações. Isso é possível pela modificação dos biocarvões por rotas químicas, físicas ou biológicas, o que permite aprimorar suas propriedades superficiais e estruturais, como porosidade, funcionalização e área superficial, otimizando seu desempenho em adsorção, condicionamento de solo ou como suportes catalíticos (3, 4). Uma das possibilidades é sua utilização como suporte para catalisadores metálicos, como espécies de cobre, que possuem orbitais “d” vazios que possibilitam a coordenação com outras espécies, levando a catalise de diferentes reações.

A catálise heterogênea tem sido valorizada em reações multicomponentes, como a de Hantzsch, pela possibilidade de promover sínteses mais rápidas, com melhores rendimentos e seletividade, e facilidade na separação do catalisador do meio reacional, reforçando pontos relevantes da química verde (5). Um

produto de destaque obtido por essa via são as hexaidroquinolinas (HHQs), compostos bioativos com propriedades anticâncer, bactericida, fungicida e bloqueadora de canais de sódio (6). Diante disso, este trabalho propõe a produção de biocarvões a partir da casca de laranja previamente modificada com cloreto de cobre para produção de espécies catalíticas suportadas em biocarvão, visando a sua aplicação na síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexaidroquinolina-3-carboxilato. As técnicas de caracterização utilizadas foram DRX, FTIR e Raman.

Experimental

Preparo e caracterização dos biocarvões

Inicialmente, as cascas de laranja foram ser lavadas com água destilada, cortadas em pedaços de cerca de 2 cm² e secas em estufa por 72 h a 40 °C. A casca de laranja seca e triturada em um mixer foi então pirolisada a 400 °C por 1 h, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, produzindo o material denominado CL-BC. Numa outra rota de síntese, 50 g do pó da casca de laranja foi colocada em um béquer com 250 mL de água e 21,31 g de CuCl₂·2H₂O (0,125 mol). Após 1 h em contato, a mistura foi seca em estufa por 48 h a 60 °C e, em seguida, pirolisada nas mesmas condições descritas anteriormente, resultando no material Cu-I-BC (7). Numa segunda modificação da biomassa, 50 g do pó da casca de laranja foram adicionados em um béquer contendo 500 mL com água deionizada, sendo mantido sob agitação por 24 h a 40 °C a fim de produzir um extrato redutor. Em seguida, foram adicionados 100 mL de uma solução de CuCl₂·2H₂O contendo 0,125 mol de cobre, matendo-se sob agitação por 2 h a 60 °C. Ao fim desse processo, o material foi seco a 60 °C por 48 h e pirolisado como descrito anteriormente, originando o material Cu-BC (8). Na terceira modificação, 50 g do pó da casca de laranja foram adicionados a 500 mL de água deionizada, sendo mantidos sob



agitação a 40 °C por 24 h. Em seguida, foram adicionados 21,31 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 25,0 mL de ácido acético glacial. Após a adição de ambos reagentes, a mistura permaneceu sob agitação por 1,5 h a 60 °C. Em seguida, foram adicionados lentamente, aproximadamente 80 mL de NaOH 8 mol/L (essa elevada concentração pode apresentar risco, uma vez que possui propriedade corrosiva e tóxica em caso de ingestão). Por fim, esse material permaneceu sob repouso por 12 h, e em seguida foi seco a 60 °C por 48 h e pirolisado sob as mesmas condições descritas anteriormente, originando o material Cu-AB-BC (9). Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR, e Raman.

Síntese da etil-2-metil-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato

Para a síntese, foram misturados 0,250 g de 1,3-ciclohexanodiona, 0,200 g de acetato de amônio, 0,250 mL de acetoacetato de etila, 0,250 mL de benzaldeído e 10,00 mL de álcool etílico absoluto em um balão de fundo redondo de 50 mL, mantido sob refluxo em temperatura na faixa de 85-90 °C, sob agitação por 90 minutos. Ao término desse tempo, o balão foi armazenado na geladeira por 24 h. Em seguida, foi realizada a lavagem do produto com etanol por 4 vezes. Para a recristalização, o produto foi aquecido até completa dissolução em 5 mL de etanol, e em seguida deixado na geladeira por mais 24 h. Por fim, todo conteúdo do balão foi filtrado a vácuo e armazenado no dessecador para realizar a pesagem e calcular o rendimento. Para a síntese na presença dos biocarvões, o mesmo procedimento foi realizado adicionando-se 0,02 g de cada material.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais

As análises de DRX (Figura 1) indicaram a formação predominante do mineral clinoatacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) para os materiais Cu-I-BC e Cu-BC. Para o material Cu-AB-BC, observou-se formação majoritária de cobre metálico (Cu^0). O material não modificado com cobre (CL-BC) mostrou-se amorfo.

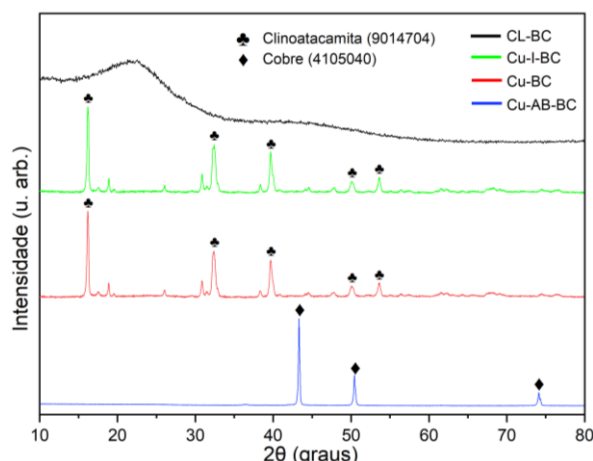


Figura 1. Difratogramas de raios X para os biocarvões produzidos.

As análises de FTIR e Raman evidenciaram que a presença do cobre durante o processo de pirólise exerceu efeito catalítico na remoção de grupos oxigenados da biomassa, e proporcionou a formação de um biocarvão mais grafetizado.

O rendimento da síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato, na ausência e na presença dos biocarvões, são mostrados na Tabela 1. Os resultados evidenciam que o biocarvão CL-BC (que não contém cobre) não influenciou

significativamente o rendimento da síntese ($p < 0,05$), demonstrando seu potencial como suporte de espécies catalíticas.

Tabela 1. Percentual de rendimento para a síntese de etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato, na presença e ausência dos biocarvões.

Catalisador	Rendimento (%)
Sem catalisador	80,54 ± 5,07 ^{a,b}
CL-BC	79,33 ± 1,48 ^{a,c}
Cu-BC	76,81 ± 2,65 ^{a,b}
Cu-AB-BC	76,77 ± 2,15 ^{b,c}
Cu-I-BC	73,73 ± 1,33 ^b

Entretanto, a presença do cobre nos biocarvões também não levou à diferença significativa ($p < 0,05$) no rendimento da síntese em relação à síntese sem catalisador, com destaque para redução no valor médio do rendimento na presença do material Cu-I-BC comparado ao CL-BC ($p < 0,05$). A ausência de efeito catalítico pode estar relacionada à espécie de cobre formada nos materiais Cu-I-BC e Cu-BC, pois o cobre presente na clinoatacamita está envolvido por átomos com alta densidade eletrônica, o que pode impedir os reagentes de interagirem com o orbital 'd' vazio do cobre. Para o material Cu-AB-BC, compreende-se que o cobre metálico formado não desempenha função catalítica na síntese de Hantzsch, uma vez que sua configuração eletrônica preenche completamente o orbital "3d", impossibilitando sua coordenação às espécies reacionais envolvidas.

Conclusões

O biocarvão da casca de laranja demonstrou potencial para ser utilizado como suporte de espécies catalíticas. No entanto, a modificação da biomassa com cloreto de cobre não levou a obtenção de catalisadores com capacidade de melhorar o rendimento da síntese da etil-2-metil-5-oxo-4-fenil-1,4,5,6,7,8-hexahidroquinolina-3-carboxilato, independente da forma de cobre depositada no biocarvão (clinoatacamita ou cobre metálico). Novos precursores de cobre devem ser investigados para avaliar outras formas de cobre no processo de catálise.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Fapemig e Capes pelo financiamento do projeto.

Referências

- J. S. Nunes, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal da Paraíba, 2023.
- J. R. Ayala *et al.*, *Molec.*, **2021**, 26, 1348-2021.
- A. A. Kareem *et al.*, *Wat.*, A. S. Pollut., **2024**, 235, 1-14.
- Y. Sun *et al.*, *Wat.*, **2022**, 14, 1691-1727.
- Y. Su *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 18218-18222.
- S. A. Steiger, *Cryst. Commun.*, **2022**, 78, 1089-1096.
- I. Kir *et al.*, *J. Of Polym. Environ.*, **2024**, 32, 718-734.
- H. El-Moslami *et al.*, *J. Nanom.*, **2017**, 13, 21-23.
- A. Sangeetha; B. Abarna, *Mater. Tod.: Proc.*, **2023**, 300, 1-7.