

PREPARAÇÃO DE CHALCONAS E ESTUDOS DE NOVAS PROPRIEDADES

SAMANTHA COELHO DE FREITAS¹, MARCELO GUERREIRO CRIZEL²,
MARCO AURÉLIO ZIEMANN DOS SANTOS³, MARINA RITTER⁴, VINICIUS
LENZ DA SILVA⁵, CLAUDIO MARTIN PEREIRA DE PEREIRA⁶

¹UFPel – Laboratório de Lípidométrica e Bio-orgânica – samanthabibipe@gmail.com

²UFPel – Laboratório de Lípidométrica e Bio-orgânica – necocrizel2008@hotmail.com

³UFPel – Laboratório de Lípidométrica e Bio-orgânica – marcziemann@gmail.com

⁴UFPel – Laboratório de Lípidométrica e Bio-orgânica – marina.ritter@ufpel.edu.br

⁵UFPel – Laboratório de Lípidométrica e Bio-orgânica – enzvinicius@gmail.com

⁶UFPel – Laboratório de Lípidométrica e Bio-orgânica – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial desenfreado e o consumo energético fóssil têm aumentado significativamente os índices de poluição, gerando assim a busca de fontes de energia menos poluentes e igualmente eficientes. Neste sentido, o biodiesel tem merecido destaque no cenário mundial nos últimos anos, pois se trata de uma fonte alternativa de energia renovável, com potencial de aplicação e substituição de combustíveis derivados do petróleo. No entanto, uma desvantagem desta fonte é a sua instabilidade à oxidação, já que por ser proveniente de oleaginosas apresenta normalmente elevadas concentrações de ácidos graxos insaturados, facilitando a oxidação do mesmo e tornando-o mais instável, tendo assim um menor período de armazenamento em comparação ao diesel de petróleo (MAYDT et al., 2013).

Diante da necessidade do controle da estabilidade do biodiesel, torna-se necessário utilizar métodos de análise que sejam capazes de detectar este tipo de alteração, como por exemplo, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (ROOS, 2003). Além disso, torna-se indispensável realizar estudos com substâncias que apresentem potencial antioxidante, que possam diminuir este efeito da oxidação. Um exemplo de potencial antioxidante são as chalconas.

As chalconas são classificadas como cetonas α,β-insaturadas com um anel aromático ligado à carbonila e outro ligado à insaturação (ZHANG et al, 2013). Usualmente, esses compostos podem ser obtidos por duas rotas ou formas (forma natural ou de forma sintética), sendo a sintética, através de uma reação de condensação aldólica. De forma geral, as chalconas são conhecidas por possuírem diferentes atividades farmacológicas, tais como: propriedades antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana, antifúngica, antibacteriana, citotóxica, antimalária, dentre outras (MAYDT et al., 2013).

Alguns trabalhos recentes nesta linha de pesquisa indicam que essas moléculas apresentam propriedades antioxidantes promissoras (RITTER, 2014). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é realizar a síntese de chalconas e posteriormente, avaliar sua ação antioxidante frente às amostras de biodiesel através de análises por DSC.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As chalconas, (*E*)-1,3-diaril-2-propen-1-onas, avaliadas neste estudo, foram obtidas após síntese empregando a reação de condensação de Claisen-Schmidt (GUIDA et al., 1997), utilizando acetofenona e aldeídos aromáticos e catalisada por hidróxido de sódio (NaOH), conforme Figura 1.

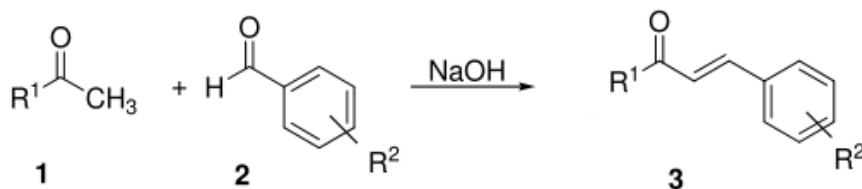


Figura 1. Esquema para síntese das chalconas **3a-d**.

Para a síntese das chalconas **3a-e** foram utilizados 5 mmol de acetofenona, 5 mmol de diferentes benzaldeídos substituídos, 6 mmol de NaOH e 3 mL de uma solução de água/etanol (2:1). Inicialmente, o NaOH foi solubilizado na solução de água/etanol e após os reagentes foram adicionados lentamente. Esta mistura foi mantida sob agitação por 4 h e ao final da reação foi adicionado uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 % até o pH da solução ficar neutro. Após a formação do precipitado, o mesmo foi filtrado em funil de Büchner. A purificação foi feita através da recristalização em hexano e acetato de etila, (RITTER, 2014). As chalconas **3a-e** foram analisadas por espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa (EM/CG) em um equipamento da Shimadzu, modelo GC-MS-QP 2010SE, equipado com auto injetor AOC-20i. As condições cromatográficas seguiram os seguintes parâmetros de análise: temperatura inicial de 50 °C por 1 min, subindo 10 °C/min até 280 °C, permanecendo nesta temperatura por 11 min; volume injetado de 1 µL; interface: 280 °C; temperatura do injetor: 200 °C; gás de arraste: hélio; fluxo linear de gás: 1,22 mL min⁻¹; análise em modo scan.

Para a síntese do biodiesel foi realizada uma dissolução de 0,5 g de KOH em 20 mL de metanol (MeOH). Logo após, foram adicionados 50 mL de óleo de soja comestível e a mistura foi submetida a refluxo na temperatura de a 65° C por 1 h sob agitação constante. A seguir, foram adicionados 30 mL de MeOH e 0,75 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e a reação seguiu nas mesmas condições de refluxo por mais 1 h. Posteriormente, o MeOH em excesso foi evaporado e o biodiesel passou pelo procedimento de lavagem, onde foram separadas as fases com H₂O pura a 65 °C (DE OLIVEIRA et al, 2013).

Para análise do perfil de oxidação da chalcona pura, primeiramente foi pesada em cadinho de alumínio (Al) cerca de 3 mg da chalcona (*E*)-1-(2-hidroxifenil)-3-(3-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (**3d**), a seguir os cadinhos foram fechados e colocados em um DSC, modelo 200F3 Maia. A chalcona foi submetido a uma rampa de aquecimento de 20 a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL. Após, foram realizados testes utilizando uma mistura de chalcona e biodiesel, onde foi pesado aproximadamente cerca de 3 mg de chalcona + 15 mg do biodiesel. Todos os testes foram realizados nas mesmas condições de análise. Também foi realizada a análise do perfil da amostra de biodiesel puro para fins de comparação dos resultados entre si.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas das chalconas **3a-e** estão representadas na Tabela 1 com suas respectivas massas, temperatura de ponto de fusão e rendimento da síntese. Os pontos de fusão encontrados experimentalmente foram correspondentes aos da literatura e com uma pequena faixa de variação, indicando a pureza dos compostos. O melhor rendimento foi o da chalcona **3a**,

provavelmente por não conter nenhum substituinte em sua estrutura, o que não ocasiona impedimento estérico para a reação.

Tabela 1. Chalconas 3a-e.

Chalcona	Estrutura	Massa (g/mol)	PF (°C)	Rend. (%)
3a (E)-1,3-diaril-2-propen-1-ona		208,09	52-54	80
3b (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona		224,08	72-74	71
3c (E)-3-(3-hidroxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona		224,08	147-150	70
3d (E)-1-(2-hidroxifenil)-3-(3-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona		240,08	149-151	65
3e (E)-3-(4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona		238,1	68-70	61

A Figura 2 apresenta o espectro da chalcona **3d** como exemplo para a análise de massas, onde as estruturas das chalconas tiveram suas estruturas confirmadas pela presença dos íons moleculares correspondentes com as massas das chalconas, além de que os fragmentos apresentados nos espectros foram correspondentes às quebras nestas moléculas.

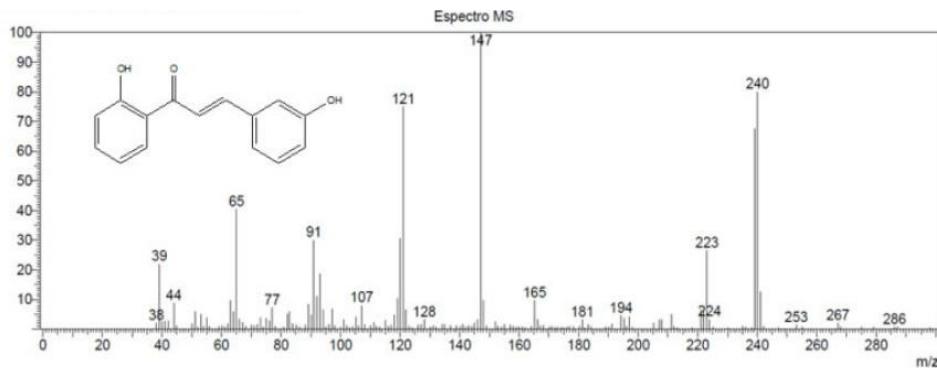


Figura 2. Espectro de massas da chalcona **3d**.

A Figura 3 mostra o espectro obtido no DSC, avaliando a chalcona **3d** pura, com o biodiesel e o biodiesel de óleo comercial. Considerando que o oxigênio reage com as ligações duplas presentes nos ácidos graxos do biodiesel de soja, ocorrendo assim o mecanismo de auto-oxidação. O seu processamento e a técnica a ser utilizada é muito importante na reproduzibilidade da oxidação, visto que o DSC é essencial para avaliar a

estabilidade oxidativa da chalcona ,além de ser uma técnica simples, robusta, relativamente rápida e de baixo custo quando comprada a outras técnicas.

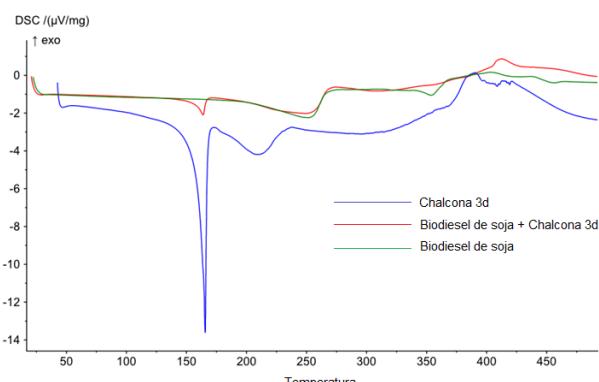


Figura 3. Análise da atividade antioxidante da Chalcona **3d** por DSC.

Na Figura 3 pode-se observar um evento na faixa de temperatura de 155 à 170 °C correspondente ao ponto de fusão da amostra. Para a amostra de biodiesel puro observa-se um evento endotérmico , enquanto que com a adição da chalcona **3d** não ocorre mais tal evento, mostrando a influência do composto na mudança de energia. Posteriormente, ocorre a decomposição das amostras devido à alta temperatura empregada.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtido pelo DSC, conclui-se que a chalcona **3d** apresentou efeito antioxidante para biodiesel de óleo de soja. Para dar prosseguimento aos estudos, serão realizados testes com as demais chalconas, a fim de manter a estabilidade do biodiesel e garantir melhor seu armazenamento e qualidade.

5. REFERÊNCIAS

- ZHANG, J.; FU, X-L.; YANG, N.; WANG, Q-A. Synthesis and Cytotoxicity of Chalcones and 5-Deoxyflavonoids. **Scientific World Journal, Changsha**, v. 2013, 6p, 2013.
- MAYDT, D. et al. Chemical reactivity and biological activity of chalcones and other α , β -unsaturated carbonyl compounds. **Xenobiotica**, v. 43, n. 8, p. 711-718, 2013.
- ROOS, Y. H. Thermal analysis, state transitions and food quality. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, n. 1, 2003.
- GUIDA, A. et al. Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone. **Applied Catalysis A: General**, v. 164, n. 1, p. 251-264, 1997.
- RITTER, M.; MASTELARI MARTINS R.; DIAS D.; PEREIRA, C.M.P. Recent Advances on the Synthesis of Chalcones with Antimicrobial Activities: A Brief Review, **Letters in Organic Chemistry**, v 11, 498-508, 2014.
- DE OLIVEIRA, D.M. et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica, **Química Nova**, v 36, n. 5, p. 734-737, 2013.