



Uso de catalisadores à base de biomassa lignocelulósica em síntese orgânica

Gracio A. Curia (PG)¹, Fernanda J. Gonçalves (PQ)², Laurent F. Gil (PQ)¹, Leandro A. Gurgel (PQ)¹, Liliane C. Soares (PQ)¹

¹Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Rua Quatro, 786, Bauxita, Ouro Preto 35402-136, Minas Gerais, Brasil.

²Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas, 5253, Nova Suíça, Belo Horizonte 30.421-169, Minas Gerais, Brasil.

RESUMO

O presente estudo reporta a aplicação de catalisadores heterogêneos produzidos a partir de celulose (CEDA e MCT) e quitosana (Q1) para a síntese de flavonoides, via condensação de Claisen-Schmidt, alinhando-se à Agenda 2030 da ONU. Na síntese de flavonoides, o catalisador CEDA promoveu a conversão completa dos reagentes em produtos em 48 h de reação. MCT promoveu conversão apenas parcial após 48 h de reação e Q1 não promoveu conversão expressiva. Os resultados obtidos demonstram o potencial de aplicação de catalisadores heterogêneos, produzidos a partir de celulose, em síntese orgânica.

Palavras-chave: celulose, catálise heterogênea, flavonoides e sustentabilidade.

Introdução

Trabalhos anteriores do grupo mostraram o potencial de aplicação de biomassa para produção de catalisadores como quitosana modificada e complexada com Cu(II) em catálise de reações assimétricas de Henry (1), e celulose modificada e complexada com Cu(II) na conversão catalítica de ácidos aril borônicos em derivados fenólicos (2). Durante a execução do projeto “Novos catalisadores à base de biomassas para síntese de cumarinas e oxidação do glicerol” (PROGRAMA CAPES/COFECUB - EDITAL N° 32/2022), coordenado pelo prof. Dr. Leandro Gurgel e executado pela profa. Dra. Liliane C. Soares, foram sintetizados diversos catalisadores a partir de biomassa lignocelulósica como celulose, bagaço de cana-de-açúcar e quitosana. Três dos catalisadores sintetizados foram testados no presente trabalho para a síntese de flavonoides, substâncias que atuam como antioxidantes, combatendo radicais e reduzindo o estresse oxidativo, além de possuírem propriedades anti-inflamatórias e melhorarem a saúde cardiovascular (3). Especificamente, a flavanona sintetizada representa uma classe de compostos com vasta aplicação farmacológica, servindo como precursor para fármacos anti-hipertensivos e antivirais, além de ser utilizada em cosméticos por suas propriedades fotoprotetoras e na indústria de alimentos como aditivo funcional (3). O presente trabalho objetiva buscar uma evolução suplementar na área da catálise heterogênea, além de melhorar as métricas verdes do processo. Os impactos esperados e benefícios em médio e longo prazos visados são as contribuições para a proteção do meio ambiente, o desenvolvimento sustentável, a economia circular e a bioeconomia. Essa aplicação está alinhada com os objetivos da

Agenda 2030 da ONU para o desenvolvimento sustentável, ao favorecer o aproveitamento nobre de resíduos de biomassa dentro do conceito de bioeconomia, além de agregar valor à materiais usualmente tratados como rejeitos, em consonância com os princípios da economia circular.

Ademais, a proposta converge com os ideais do “Movimento Química Pós-2022”, uma iniciativa da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) voltada à promoção de contribuições da Química para a sustentabilidade e a soberania nacional.

Experimental

Síntese dos catalisadores.

Os catalisadores previamente sintetizados (PROGRAMA CAPES/COFECUB - EDITAL N° 32/2022, “Novos catalisadores à base de biomassas para síntese de cumarinas e oxidação do glicerol”) foram produzidos a partir de celulose ou quitosana. A CEDA é um derivado aminado da celulose produzido a partir da tosilação de celulose microcristalina (Avicel PH-101) seguida de substituição nucleofílica por etilenodiamina (4). O MCT é um material bifuncionalizado inédito obtido a partir da succinilação da celulose mercerizada (papel Whatman 3MM) seguida de aminação com trietilenotetramina (5). O Q1 é um derivado da quitosana obtido a partir de sua modificação com 6-metilpiridina-2-carboxialdeído (1). Os catalisadores foram caracterizados por análise elementar de C, H, N e S.

Síntese de flavonoides

A síntese de flavonoide (equação 1) foi realizada empregando-se a metodologia baseada na reação de condensação de Claisen-Schmidt. Em um balão de fundo redondo contendo o catalisador heterogêneo



Conclusões

Os materiais CEDA e MCT apresentaram desempenho promissor como catalisadores heterogêneos para a síntese de flavanona a partir de benzaldeído e 2-hidroxiacetofenona sem a presença de solvente. Catalisadores heterogêneos como os materiais CEDA e MCT podem ser separados da mistura de reação mais facilmente após a conclusão da reação do que catalisadores homogêneos e, portanto, os custos e o tempo associados à purificação podem ser reduzidos. Ademais, por serem produzidos a partir de biomassa, CEDA e MCT apresentam o potencial de tornar o processo como um todo mais sustentável. Inclusive, catalisadores heterogêneos podem ser mais facilmente adaptados para reatores e sistemas de produção em maior escala. Como perspectivas futuras, CEDA e MCT serão aplicados como catalisadores para a síntese de flavonoides a partir de benzaldeídos substituídos a fim de se estudar a influência do substituinte no rendimento da reação. Ademais, os catalisadores serão aplicados em novos ciclos de catálise para avaliação do potencial de reuso do catalisador.

Agradecimentos



Referências

- GONCALVES, F. J. et al. Synthesis, characterisation and application of pyridinmodified chitosan derivatives for the first non-racemic Cu-catalysed Henry reaction. *Carbohydrate Polymers*, v. 181, p. 1206–1212, fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.012>.
- TORRES, F. G. et al. Application of Raw and Chemically Modified Biomasses for Heterogeneous Cu-Catalysed Conversion of Aryl boronic Acids to Phenols Derivatives. *Catalysts*, v. 12, n. 1, p. 92, 14 jan. 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12010092>.
- KAUSHAL, N.; SINGH, M.; SINGH SANGWAN, R. Flavonoids: Food associations, therapeutic mechanisms, metabolism and nanoformulations. *Food Research International*, v. 157, p. 111442, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2022.111442>.
- NELLY, M. et al. Functional evaluation of synthetic flavonoids and chalcones for potential antiviral and anticancer properties. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.04.034>.
- PEREIRA, A. R. et al. Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono- and multicomponent aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 576, p. 158–175, set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.129>.
- MARTINS, L. R. et al. Use of a new zwitterionic cellulose derivative for removal of crystal violet and orange II from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 424, p. 127401, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127401>.

(CEDA, MCT ou Q1), foram adicionados benzaldeído e 2-hidroxiacetofenona. O sistema foi conectado a um condensador contendo um bulbo preenchido com cloreto de cálcio anidro, e mantido sob aquecimento (85°C) por 24 h ou 48 h.

A reação foi acompanhada por TLC e revelada sob luz UV. O catalisador foi separado por filtração em placa porosa e o produto foi extraído por extração líquido/líquido.

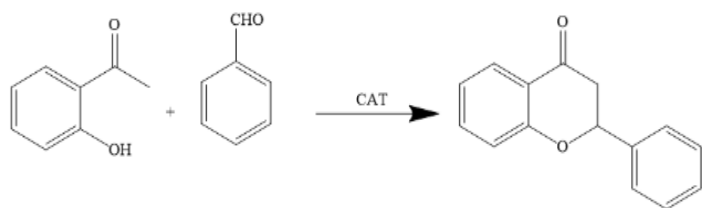
Resultados e Discussão

Os teores de C, H, N e S dos três catalisadores e dos seus precursores são mostrados na Tabela 1. Comparando-se os teores de nitrogênio da CEDA, MCT e Q1 com os teores de nitrogênio dos seus precursores celulose microcristalina, celulose mercerizada e quitosana, respectivamente, verifica-se que a aminação foi bem-sucedida. A presença de nitrogênio é importante porque ele é o responsável pelo início da reação: o nitrogênio básico reage com o átomo de hidrogênio ácido ligado ao carbono α da acetofenona, gerando um íon enolato, nucleófilo que ataca a carbonila do benzaldeído, formando um intermediário β -hidroxiketona. O intermediário perde então uma molécula de água, formando uma chalcona que, sob condições adequadas, sofre ciclização intramolecular, originando a flavanona.

Tabela 1. Teores de C, H, N e S dos catalisadores obtidos determinados por análise elementar.

Catalisador	C / %	H / %	N / %	S / %
Celulose microcristalina	40,77 $\pm$ 0,01	6,17 $\pm$ 0,01	< LQ	0,48 $\pm$ 0,01
CEDA	38,9 $\pm$ 0,8	6,7 $\pm$ 0,1	7,7 $\pm$ 0,2	1,82 $\pm$ 0,06
Celulose mercerizada	41,00 $\pm$ 0,08	6,6 $\pm$ 0,1	< LQ	< LQ
MCT	41,8 $\pm$ 0,3	6,27 $\pm$ 0,03	4,9 $\pm$ 0,2	< LQ
Quitosana	41,5 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,2	7,18 $\pm$ 0,08	< LQ
Q1	50,9 $\pm$ 0,2	6,40 $\pm$ 0,02	9,20 $\pm$ 0,02	< LQ

LQ = limite de quantificação



Equação 1. Equação da reação de síntese de flavanona a partir de benzaldeído e 2-hidroxiacetofenona na presença de um catalisador heterogêneo.

A TLC indicou conversão parcial e total dos reagentes em produto após 24 h e 48 h de reação, respectivamente, para o catalisador CEDA. Para o MCT, a conversão foi parcial mesmo com tempo de reação de 48 h. Para o Q1, a TLC sugeriu que não houve formação expressiva de produto. As reações serão repetidas para avaliação da reprodutibilidade e o produto purificado será caracterizado por RMN ^{13}C e ^1H para comprovação da formação do produto. A CEDA será testada para a síntese de flavonoides a partir de outros substratos substituídos de benzaldeído e/ou 2-hidroxiacetofenona.