



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DA GLICERINA SOB
IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS VISANDO SEU REAPROVEITAMENTO COMO
ADITIVO AO BIODIESEL**

FABILENE RIBEIRO

Cuiabá/MT, Agosto de 2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DA GLICERINA SOB
IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS VISANDO SEU REAPROVEITAMENTO COMO
ADITIVO AO BIODIESEL**

FABILENE RIBEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental da Universidade Federal de Mato Grosso, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Ambiental.

ORIENTADOR: PROF. DR. EVANDRO LUIZ DALL’OGLIO

Cuiabá/MT, Agosto de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

FOLHA DE APROVAÇÃO

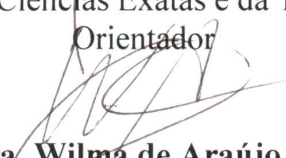
**TÍTULO: ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DA GLICERINA SOB
IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS VISANDO SEU REAPROVEITAMENTO
COMO ADITIVO AO BIODIESEL**

AUTORA: FABILENE RIBEIRO

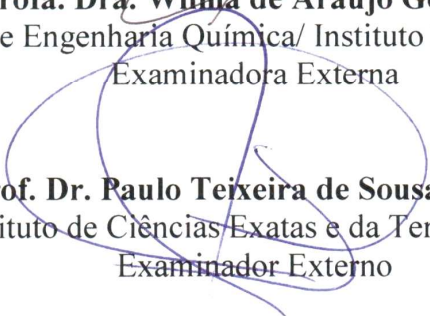
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 27/08/2009 pela comissão julgadora:



Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio
Instituto de Ciências Exatas e da Terra/UFMT
Orientador



Profa. Dra. Wilma de Araújo Gonzalez
Departamento de Engenharia Química/ Instituto Militar de Engenharia
Examinadora Externa



Prof. Dr. Paulo Teixeira de Sousa Júnior
Instituto de Ciências Exatas e da Terra/UFMT
Examinador Externo

“Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança. Aprende que o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você é na vida.

Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados... as vezes três

Aprende que paciência requer muita prática. Descobre que algumas vezes a pessoa que você espera que o chute quando caído é uma das poucas que o ajuda a levantar-se.

Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém, algumas vezes você tem que aprender a perdoar-se a si mesmo.

Aprende que com a mesma severidade com que julga será em algum momento condenado.

E você aprende que realmente pode suportar ... que realmente é forte ... e que pode ir muito mais longe depois de pensar que já não podia mais.... E que a vida tem valor e você tem valor diante da vida!

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo de tentar".

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

Considerando que este trabalho é resultado de uma caminhada que não começou na universidade nem na central analítica do LPQPN, não é tarefa fácil agradecer. Para não correr o risco de ser injusta, agradeço de antemão a todos que passaram pela minha vida e de alguma forma contribuíram para a construção de quem sou hoje.

Agradeço, particularmente, a algumas pessoas pela contribuição direta na elaboração deste trabalho:

Ao professor Evandro (“cidadão”), por ter sido companheiro na orientação e na realização dos trabalhos.

À professora Wilma e ao professor Paulo, pela participação na banca examinadora e por contribuírem com sugestões, correções e opiniões.

A todos os professores, colaboradores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental.

Ao Carlos (“carlão a solução!”) pelo pronto atendimento às minhas solicitações, às dicas e conselhos, carinho e amizade, e principalmente por me ajudar com os mecanismos e espectros de RMN ^1H e ^{13}C .

À galerinha mais ou menos tududibom da central, Alana (“parcêra”), Laize (“magrela”) Pillar (“capilar”), Letícia (“let”), Marcela (“piquena”), Vaninho (“mala”) Leonardo (“léo chave”), Pedro (“pedrinho”), Breno (“bob II”) Deibnasser (“deib”), Giovana (“jô”), Augusto (bob III)...

A minha família, Cida e Rosana, pelo carinho e força, pela companhia nos momentos mais importantes, por não desistirem de mim...

Aos amigos de rocha, aos colegas mais ou menos,
às pessoas que aprenderam a gostar de mim,
àquelas que ainda não tentaram...
às que não vão conseguir ...

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ESQUEMAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 PROBLEMÁTICA.....	2
1.2 JUSTIFICATIVAS	3
1.3 OBJETIVO GERAL.....	4
1.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 O GLICEROL.....	6
2.2 GLICEROQUÍMICA: ASPECTOS RELEVANTES	7
2.2.1 ÉSTERES DE GLICEROL	8
2.2.1.1 ÉSTERES DE GLICEROL E SEUS POLÍMEROS	12
2.2.2 ÉTERES DE GLICEROL	12
2.2.3 CETAS E ACETAS DO GLICEROL	16
2.2.4 PROPANODIÓIS DO GLICEROL	18
2.2.5 OXIDAÇÃO E DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL	18
2.2.6 CARBONATO DE GLICEROL	20

2.3 A RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.....	23
2.4 SÍNTESES ORGÂNICAS ASSISTIDAS POR MICRO-ONDAS.....	29
MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 EQUIPAMENTOS.....	33
3.2 MATERIAIS	33
3.3 REAGENTES	34
3.4 O SISTEMA REACIONAL	35
3.4.1 EFICIÊNCIA DA ADAPTAÇÃO	36
3.4.2 COMANDO LÓGICO PROGRAMADO (CLP)	37
3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS	37
3.5.1 MÉTODO 1.....	38
3.5.2 MÉTODO 2.....	38
3.5.3 MÉTODO 3.....	39
3.5.4 MÉTODO 4.....	39
3.5.5 MÉTODO 5.....	40
3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	41
3.7 PURIFICAÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	41
3.8 REAÇÕES DE ACETALISAÇÃO COM PROPANONA.....	41
3.9 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO COM ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL	42
3.10 REAÇÕES DA GLICERINA COM CARBONATO DE DIETILA	43
3.10.1 EM MEIO ÁCIDO.....	44
3.10.2 EM MEIO BÁSICO	46

3.11 REAÇÕES DA GLICERINA COM IODETO DE METILA	48
3.11.1 EM MEIO ÁCIDO.....	48
3.11.2 EM MEIO BÁSICO	48
3.12 REAÇÕES DA GLICERINA COM SULFATO DE DIETILA	49
3.12.1 EM MEIO ÁCIDO	50
3.12.2 EM MEIO BÁSICO.....	50
3.13 REAÇÕES DA GLICERINA COM ACETILENO	51
3.13.1 EM MEIO ÁCIDO	51
3.13.1 EM MEIO BÁSICO	51
3.14 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E CARBONATO DE GLICERINA EM UMA ÚNICA ETAPA	52
RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 O SISTEMA REACIONAL	54
4.2 REAÇÕES DE ACETALISAÇÃO DA GLICERINA COM PROPANONA	55
4.3 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO DA GLICERINA COM ÁCIDO ACÉTICO	64
4.4 REAÇÕES DA GLICERINA COM CARBONATO DE DIETILA	69
4.5 REAÇÕES DA GLICERINA COM IODETO DE METILA	86
4.6 REAÇÕES DA GLICERINA COM SULFATO DE DIETILA.....	93
4.7 REAÇÕES DA GLICERINA COM ACETILENO	97
4.8 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E CARBONATO DE GLICERINA EM UMA ÚNICA ETAPA.....	102
CONCLUSÃO.....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cetais e acetais cíclicos do glicerol (R= H, cadeia alquílica).....	18
Figura 2: Guias de onda e flanges usadas em adaptações para o uso de micro-ondas.....	29
Figura 3: Cavidade monomodo composta de magnetron, aplicador, trocador de calor e guia de onda.....	37
Figura 4: (a) Trocador de calor com a haste para agitação e mistura; (b) detalhes da serpentina; (c) reator de teflon de 100 mL.....	38
Figura 5: Sistema de micro-ondas utilizado na realização dos experimentos, composto de bomba, banho, cavidade monomodo e agitador.....	56
Figura 6: Cromatograma típico dos produtos da reação de acetalisação da glicerina com propanona.....	59
Figura 7: Espectro de massa de (1).....	59
Figura 8: (a) Espectro de RMN de ^1H de (1), (b) área expandida do espectro de 3,4 a 4,2 ppm, (c) estrutura de (1) com designações de cada tipo de hidrogênio, (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C).....	60
Figura 9: Moléculas otimizadas de (1) com o método PM6 mostrando os ângulos diedros de 113° entre $\text{H}_{2'}$ e H_1 e -15° entre $\text{H}_{2'}$ e H_1	61
Figura 10: (a) Espectro de RMN de ^{13}C de (1), (b) estrutura de (1) com as designações de cada tipo de carbono, (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C).....	62
Figura 11: Relação entre a concentração do ácido e a conversão de (1) em experimentos de acetalisação da glicerina.....	64
Figura 12: Relação entre a permissividade dielétrica final da mistura reacional e a porcentagem de conversão de (1).....	65

Figura 13: Cromatograma dos produtos da reação de acetilação da glicerina com ácido acético em meio ácido induzida por micro-ondas.....	66
Figura 14: Espectro de massa de (2).....	67
Figura 15: Espectro de massa de (3).....	67
Figura 16: Espectro de massa de (4).....	68
Figura 17: Espectro de massa de (5).....	69
Figura 18: Cromatograma típico dos produtos obtidos na reação da glicerina com carbonato de dietila em meio ácido sob irradiação de micro-ondas.....	73
Figura 19: Espectro de massa de (6).....	73
Figura 20: (a) Espectro de RMN de ^1H de (6), (b) estrutura com designações de cada tipo de hidrogênio (300 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C).....	75
Figura 21: Moléculas otimizadas de (6) com o método PM6 mostrando os ângulos diedros de 132° entre H_2 e H_3 e 3° entre H_2 e H_3	76
Figura 22: (a) Espectro de RMN de ^{13}C de (6), (b) estrutura com designações de cada tipo de carbono, (75 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C).....	76
Figura 23: Espectro de massa de (7).....	77
Figura 24: Espectro de massa de (8).....	77
Figura 25: Espectro de massa de (9).....	79
Figura 26: Espectro de massa de (10).....	81
Figura 27: Espectro de massa de (11).....	81

Figura 28: Espectro de massa de (<u>12</u>).....	82
Figura 29: Espectro de massa de (<u>13</u>).....	83
Figura 30: Cromatograma típico dos produtos obtidos na reação da glicerina com carbonato de dietila em meio básico sob irradiação de micro-ondas.....	87
Figura 31: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio ácido sob irradiação de micro-ondas.....	88
Figura 32: Espectro de massa de (<u>14</u>).....	89
Figura 33: Espectro de massa de (<u>15</u>).....	90
Figura 34: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico sob irradiação de micro-ondas.....	91
Figura 35: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico, região expandida de 0 a 2 minutos.....	91
Figura 36: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico, região expandida a partir de 5 minutos.....	92
Figura 37: Espectro de massa do dimetilsulfeto.....	92
Figura 38: Espectro de massa do metanol.....	92
Figura 39: Espectro de massa do produto (<u>16</u>).....	93
Figura 40: Espectro de massa de (<u>17</u>).....	94
Figura 41: Cromatograma dos produtos da reação entre glicerina e sulfato de dietila em meio ácido sob radiação de micro-ondas.....	96
Figura 42: Espectro de massa de (<u>18</u>).....	97

Figura 43: Espectro de massa de (19).....	97
Figura 44: Espectro de massa de (20).....	98
Figura 45: Cromatograma dos produtos da reação da glicerina com acetileno.....	100
Figura 46: Espectro de massa de (21).....	100
Figura 47: Espectro de massa de (22).....	101
Figura 48: Espectro de massa de (23).....	102
Figura 49: Espectro de massa de (24).....	103
Figura 50: (a) Espectro de RMN de ^1H do óleo de milho e região ampliada de 4,1 a 4,4 ppm; (b) Espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico e região ampliada em 4,1 ppm (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C).....	106
Figura 51: Cromatograma da reação de obtenção de biodiesel etílico e carbonato de glicerina induzida por micro-ondas.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades Físicas do Glicerol.....	08
Tabela 2: Eterificação do glicerol com álcoois alquílicos sobre $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	17
Tabela 3: Condensação catalítica do glicerol com formaldeído e acetona sobre Amberlyst-36.....	19
Tabela 4: Constantes dielétricas e fatores de perda para alguns solventes relevantes em síntese orgânica.....	27
Tabela 5: Taxas de aumento de temperatura e tempo para alcançar o ponto de ebulição e diferenças entre a temperatura de superaquecimento e o ponto de ebulição para 23 solventes comuns sob condições sem agitação.....	33
Tabela 6: Condições reacionais estudadas nas reações da glicerina com carbonato de dietila em meio ácido induzidas por micro-ondas.....	46
Tabela 7: Condições reacionais dos experimentos com glicerina e carbonato de dietila em meio básico induzidos por micro-ondas.....	49
Tabela 8: Resultados da determinação da potência e eficiência do reator de micro-ondas por calorimetria.....	57
Tabela 9: Parâmetros estudados e resultados obtidos nas reações da glicerina com propanona em meio ácido sob irradiação de micro-ondas.....	63
Tabela 10: Porcentagem dos produtos obtidos das reações de glicerina com ácido acético.....	71
Tabela 11: Condições reacionais e resultados obtidos dos experimentos com glicerina e carbonato de dietila em meio básico e ácido.....	86

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Possíveis transformações químicas da glicerina.....	10
Esquema 2: Síntese catalítica seletiva de monoglicerídeos.....	11
Esquema 3: Síntese de triglicerídeos do ácido fenil alcanóico.....	11
Esquema 4: Esterificação catalítica do glicerol com catalisadores derivados da guanidina.....	12
Esquema 5: Produção de 1-alkil-mono-éteres.....	15
Esquema 6: Esquema reacional da eterificação do glicerol com isobuteno.....	15
Esquema 7: Estruturas cetais e acetais do glicerol.....	18
Esquema 8: (a) Síntese de acetais a partir de glicerina e acetona e da triacetina via acilação do grupo OH remanescente.....	20
Esquema 9: Produtos da oxidação do glicerol.....	21
Esquema 10: Formação do 3-hidroxi propionaldeído, 1,3-propanodiol e acroleína.	22
Esquema 11: Formação do carbonato de glicerol a partir de glicerol e carbonato de dimetila.....	22
Esquema 12: Sínteses do carbonato de glicerol.....	23
Esquema 13: Mecanismo de reação de formação do carbonato de glicerol a partir de glicerol e CO ₂ com catalisador <i>n</i> -BU ₂ Sn(OMe) ₂	23
Esquema 14: Formação do glicidol a partir do glicerol carbonato catalisado pela zeólita A (γ-alumina) sob pressão reduzida.....	24

Esquema 15: Reação entre glicerina e propanona em meio ácido sob irradiação de micro-ondas para obtenção de (1)	57
Esquema 16: Proposta de mecanismo para a formação de (1)	58
Esquema 17: Fragmentação proposta para a molécula de (1)	59
Esquema 18: Produtos da reação de glicerina com ácido acético em meio ácido sob irradiação de micro-ondas.....	66
Esquema 19: Proposta de fragmentação para (2)	67
Esquema 20: Proposta de fragmentação de (3)	68
Esquema 21: Proposta de fragmentação de (4)	68
Esquema 22: Proposta de fragmentação para (5)	69
Esquema 23: Proposta de mecanismo para a reação da glicerina com ácido acético.....	70
Esquema 24: Produtos da reação de glicerina com carbonato de dietila em meio ácido e básico sob irradiação de micro-ondas.....	72
Esquema 25: Fragmentação proposta para (6)	73
Esquema 26: Proposta de mecanismo para a formação de (6)	74
Esquema 27: Proposta de fragmentação para (7)	77
Esquema 28: Proposta de fragmentação para (8)	78
Esquema 29: Proposta de mecanismo de formação de (9)	79
Esquema 30: Proposta de fragmentação para (9)	79

Esquema 48: Proposta de fragmentação para (<u>18</u>).....	97
Esquema 49: Proposta de fragmentação para (<u>19</u>).....	98
Esquema 50: Proposta de fragmentação para (<u>20</u>).....	99
Esquema 51: Produtos da reação da glicerina com acetileno em meio básico.....	100
Esquema 52: Proposta de fragmentação para (<u>21</u>).....	101
Esquema 53: Proposta de fragmentação para (<u>22</u>).....	101
Esquema 54: Proposta de fragmentação para (<u>23</u>).....	102
Esquema 55: Proposta de fragmentação para (<u>24</u>).....	103
Esquema 56: Proposta de mecanismo de formação de (<u>24</u>).....	104
Esquema 57: Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel etílico sob irradiação de micro-ondas.....	105

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

MCM-41	Mobil Composition of Mater
IB	Isobutileno
DMC	Carbonato de dimetila
EN	European Normatisation
ASTM	American Society for Testing and Materials
δ_H	Deslocamento químico de hidrogênio
δ_C	Deslocamento químico de carbono
δ	Ângulo de perda
ϵ_s	Permissividade Dielétrica
τ	Tempo de Relaxação
TEM	Transverso Elétrico e Magnético
TE	Transverso Elétrico
TM	Transverso Magnético
DEC	Carbonato de dietila
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno
DMF	Dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
ps	Picosegundo (10^{-12} s)
RMN	Ressonância Magnética e Nuclear
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

RESUMO

RIBEIRO, F. **Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel**. 2009, 132 f. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2009.

Desde o dia 01 de julho de 2009 entrou em vigor no Brasil a mistura B4, que contém 4 % de biodiesel misturado ao óleo diesel comercializado no país. Esse aumento no consumo para 1,8 bilhão de litros por ano vai gerar cerca de 180 milhões de toneladas de glicerina. Neste contexto, este trabalho buscou desenvolver um protótipo de bancada e estudar transformações químicas da glicerina induzidas por irradiação de micro-ondas (2,45 GHz) visando formas de reutilização deste co-produto. As reações foram realizadas com ácido acético e propanona em meio ácido, com carbonato de dietila, iodeto de metila, sulfato de dietila, uréia e acetileno em meio ácido e básico, com e sem a adição de solventes, com agitação e irradiação direta e alternada, com variação no tempo de exposição e a concentração dos reagentes e catalisadores. A determinação das estruturas dos produtos e o monitoramento das reações foram realizados por espectrometria de massa CG/EM e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e de Carbono (RMN ^{13}C). As reações de acetaliação produziram o composto 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**1**). As reações de acetilação produziram uma mistura de compostos tri, di e monoacetilados, (**2**), (**3**), (**4**) e (**5**), respectivamente. Nas reações com carbonato de dietila em meio ácido obteve-se uma mistura de compostos derivados do 1,3-dioxolano, 2,4-hidroximetil-1,3-dioxolano (**9**), 2-etenil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano (**10**), 4-hidroximetil-1,3-dioxolano (**11**), 2,3-dimetoxi-1,4-dioxano (**12**), 2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano (**13**). Contudo, nas condições aqui estudadas, as reações realizadas em meio básico apresentaram 100 % de seletividade para a formação do 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona (**6**), conhecido como carbonato de glicerina. Já nas reações com iodeto de metila e sulfato de dietila foram obtidos os produtos metilados e etilados, respectivamente glicidol (**14**), 3-metoxi-1,2-propanodiol (**15**), cis-trans-4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano (**16**), 2,3-dimetoxi-1-propanol (**17**), 2,3-dimetoxi-1,4-dioxano (**18**), 1,2,3-trietoxi-propano (**19**), 2,3-dietoxi-1-propanol, 3-etoxi-1,2-propanodiol (**20**). As reações com acetileno produziram somente compostos derivados da oxidação e condensação da glicerina. Na maioria das reações foram observados produtos da decomposição da glicerina, bem como compostos formados pela reação destes com a própria glicerina, associados com uma forte absorção das micro-ondas pelo meio reacional em primeiro plano governada pela alta permissividade dielétrica da glicerina. Os resultados das diferentes reações da glicerina, estudadas neste trabalho, são promissores, indicando a possibilidade do uso dos compostos obtidos como aditivo para combustíveis. Neste estudo ficou evidenciado que as reações com acetona, carbonato de dietila em meio básico, ácido acético e sulfato de dietila fornecendo acetais, carbonato, ésteres e éteres podem ser utilizadas como novas metodologias sintéticas com o uso de micro-ondas, ressaltando que, dentre estas, e considerando todas as etapas de purificação necessárias para suas utilizações como aditivos, as reações com ácido acético e sulfato de dietila devem ser exploradas.

PALAVRAS-CHAVE: transformações químicas, glicerina, micro-ondas, biodiesel.

ABSTRACT

RIBEIRO, F. **Study of the chemical changes of glycerin under microwave influence aiming its reuse as biodiesel additive.** 2009, 132 f. Dissertation (Master in Physics and Environment), Department of Physics, Federal University of Mato Grosso, Cuiabá, 2009.

Since 1st July 2009, went into effect in Brazil the blend B4, 4% of biodiesel mixed with diesel fuel sold in the country. This increase in consumption to 1.8 billion liters per year will generate about 180 million tons of glycerin. In this context, this work attempts to develop a bench prototype and study the glycerol chemical changes induced by irradiation of microwave (2.45 GHz) to forms of reuse of this byproduct. The reactions were carried out with acetic acid and propanone in acidic medium, with diethylcarbonate, methyl iodide, diethylsulfate, urea and acetylene in an acidic and basic medium, with and without the addition of solvent, with agitation and direct and alternating irradiation with variation in exposure time and concentration of reagents and catalysts. The determination of structures of products and of the reactions monitoring were performed by GC/MS, NMR of ¹H and ¹³C. The reactions of acetalisation produced the compound 4-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (**1**). The reactions of acetylation yielded a mixture of compounds mono, di and triacetilates (**5**), (**4**), (**3**) and (**2**), respectively. In reactions with diethylcarbonate in acid medium was obtained a mixture of compounds derived from 1,3-dioxolane, 2,4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane (**9**), 2-ethenyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane (**10**), 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane (**11**), 2,3-dimethoxy-1,4-dioxane (**12**), 2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane (**13**). However, in basic medium, the major product formed was the glycerol carbonate (4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one) (**6**). Yet in the reactions with methyl iodide and sulfato de dietila products were methylated and ethylated, respectively, as glycidol (**14**), 3-methoxy-1,2-propanediol (**15**), cis-trans-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane (**16**), 2,3-dimethoxy-1-propanol (**17**), 2,3-dimethoxy-1,4-dioxane (**18**), 1,2,3-triethoxy-propane (**19**), 2, 3-diethoxy-1-propanol (**20**), 3-ethoxy-1,2-propanediol (**21**). The reactions with acetylene produced only compounds from the oxidation and condensation of glycerol. In most of reactions were observed decomposition products of glycerin as well as reaction of those decomposition products and glycerol itself, associated with strong absorption of microwaves through reaction governed by the high dielectric permittivity of glycerol. All products obtained in reactions of glycerol studied have evidence of their use as additives for fuels. This study has shown that the reactions with acetone, diethylcarbonate in basic medium, acetic acid and diethylsulfate providing acetals, carbonates, esters and ethers can be used as new synthetic methodologies using microwave, emphasizing that among these, and considering all stages of purification for their use as additives, the reaction with acetic acid and diethylsulfate should be explored.

Keywords: chemicals transformations, glycerin, microwave, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Depois da crise energética da década de 1970, atenção considerável tem sido direcionada para o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. Hoje em dia, existe um renovado interesse nos biocombustíveis devido ao aumento da preocupação sobre segurança energética e poluição ambiental. A transição para sistemas de produção baseados na biomassa está em andamento, e muita atenção tem sido dada a conversão de matérias-primas renováveis em fontes alternativas energéticas renováveis, que facilitam a substituição do petróleo fóssil.

Um dos biocombustíveis que está se tornando amplamente comercializado é o biodiesel. O aumento da produção de biodiesel nos últimos anos levou a uma superprodução de glicerina. Para cada 90m³ de biodiesel produzidos são gerados 10m³ de glicerina. Com o aumento da produção de biodiesel o mercado tem reagido ao crescimento da produção de glicerina, causando um decréscimo drástico no seu preço de mercado, devido a oferta ser superior a demanda.

Para evitar o excesso de glicerina no mercado, a comunidade científica nacional e internacional busca processos inovadores, que possam utilizar a glicerina proveniente da produção de biodiesel e que gerem produtos de alto valor agregado. No entanto, convém ressaltar que estes processos inovadores devem evitar que esta se torne um passivo ambiental. Além disso, o reaproveitamento deste co-produto e dos demais, se incorporados economicamente a cadeia produtiva do biodiesel poderiam contribuir para a diminuição do preço deste biocombustível.

De acordo com os fatores supracitados a procura por novas rotas e metodologias de uso alternativo da glicerina justifica o objetivo deste estudo, que visa desenvolver uma nova metodologia de transformação da glicerina por rota química que utiliza irradiação eletromagnética na faixa das micro-ondas (2,45 GHz) para a produção de compostos com características que os tornem possíveis de serem usados como aditivo ao biodiesel.

1.1 PROBLEMÁTICA

Estudos apontam o consumo de combustíveis fósseis como um dos principais responsáveis pelo agravamento do efeito estufa. Pensar em soluções para os problemas ambientais provocados por ações antropogênicas significa melhorar a qualidade de vida da população, principalmente nos grandes centros metropolitanos, buscando formas de minimizar os males causados pela poluição. A utilização de biodiesel tem apresentado potencial positivo no que diz respeito à redução dos níveis de poluição ambiental, bem como de fonte estratégica de energia renovável.

Durante quase meio século o Brasil desenvolve pesquisas sobre fontes alternativas e renováveis de energia. Neste contexto o uso de biodiesel em motores do ciclo diesel tem se mostrado uma alternativa promissora.

No estado de Mato Grosso várias indústrias de produção de biodiesel estão instaladas, principalmente no interior do estado (Anexo)*. Uma das principais formas de utilização é como combustível veicular, bem como em máquinas e implementos agrícolas. Mato Grosso tem capacidade instalada para a produção de aproximadamente 1.000.000.000 de litros por ano, segundo dados da ANP, no entanto, até o momento, nenhuma solução foi apresentada para a glicerina, um co-produto da cadeia produtiva, que representa cerca de 10% da produção líquida, ou seja, em torno de 100.000.000 de litros. Na maioria dos casos a glicerina está sendo estocada nas propriedades configurando-se um passivo ambiental, sem reaproveitamento economicamente viável implantado até o momento, principalmente para os produtores de pequeno e médio porte.

* www.anp.gov.br (Acesso em julho de 2009).

1.2 JUSTIFICATIVAS

O marco regulatório brasileiro de produção e uso de biodiesel, dentro do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) determina os percentuais de mistura de biodiesel no diesel, bem como formas de utilização e o regime tributário^(†).

O biodiesel é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, como combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado como B100. São designadas misturas (B2, B5, B10, B20, etc.) para aqueles compostos de óleo diesel mineral adicionados de 2, 5, 10 e 20% respectivamente de biodiesel ao diesel. Pode ser obtido de diferentes oleaginosas, através de processos químicos, físico-químicos ou biológicos, e sua utilização em motores diesel não exige modificações nos mesmos^(‡).

Além da glicerina, a cadeia produtiva do biodiesel gera uma série de outros co-produtos (torta, farelo etc.), embora esta tenha despertado a preocupação dos pesquisadores, pois com o aumento previsto da proporção de biodiesel misturado ao diesel, haverá também o aumento na sua produção.

Devido ao crescente aumento na produção, é urgente e necessário o desenvolvimento de tecnologias alternativas que viabilizem o reuso da glicerina, de preferência na cadeia produtiva do biocombustível, de forma a minimizar os impactos ambientais provocados pelo descarte inapropriado e também agregar valor a este co-produto e a toda cadeia produtiva.

^(†) www.biodiesel.gov.br (Acesso em julho de 2009).

^(‡) www.anp.gov.br (Acesso em julho de 2009).

1.3 OBJETIVO GERAL

Transformar quimicamente a glicerina, objetivando conceber produtos químicos possíveis de serem adicionados ao biodiesel como aditivos e desenvolver novas metodologias sintéticas com o uso da radiação na faixa das micro-ondas (2,45 GHz), de forma a agregar valor a glicerina e a toda cadeia produtiva.

1.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar reações da glicerina com acetona e ácido acético em meio ácido sob irradiação de micro-ondas;
- Estudar reações da glicerina com carbonato de dietila, sulfato de dietila, acetileno e iodeto de metila em meio ácido e básico sob irradiação de micro-ondas;
- Desenvolver um reator protótipo em escala de bancada adaptado para o uso de micro-ondas (2,45 GHz) em estudos de transformações químicas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O GLICEROL

O glicerol, também chamado de glicerina ou 1,2,3- propanotriol é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25 °C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Ocorre naturalmente em formas combinadas como glicerídeos em todas as gorduras animais e óleos vegetais, sendo recuperado como co-produto quando estes óleos são saponificados no processo de fabricação de sabão, quando os óleos ou gorduras são separados na produção de ácidos graxos ou quando são esterificados com álcool para a obtenção de ésteres. O termo glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95 %.¹

As propriedades físicas do glicerol estão listadas na **Tabela 1**. O glicerol é completamente solúvel em água e álcool, parcialmente solúvel em éter dietílico, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos. É raramente encontrado na forma cristalizada devido a sua tendência de superesfriamento e pronunciado ponto de congelamento. Uma mistura de 66,7 % de glicerol e 33,3 % de água forma uma mistura eutética com ponto de congelamento de - 46,5 °C. ¹

Tabela 1: Propriedades Físicas do Glicerol.

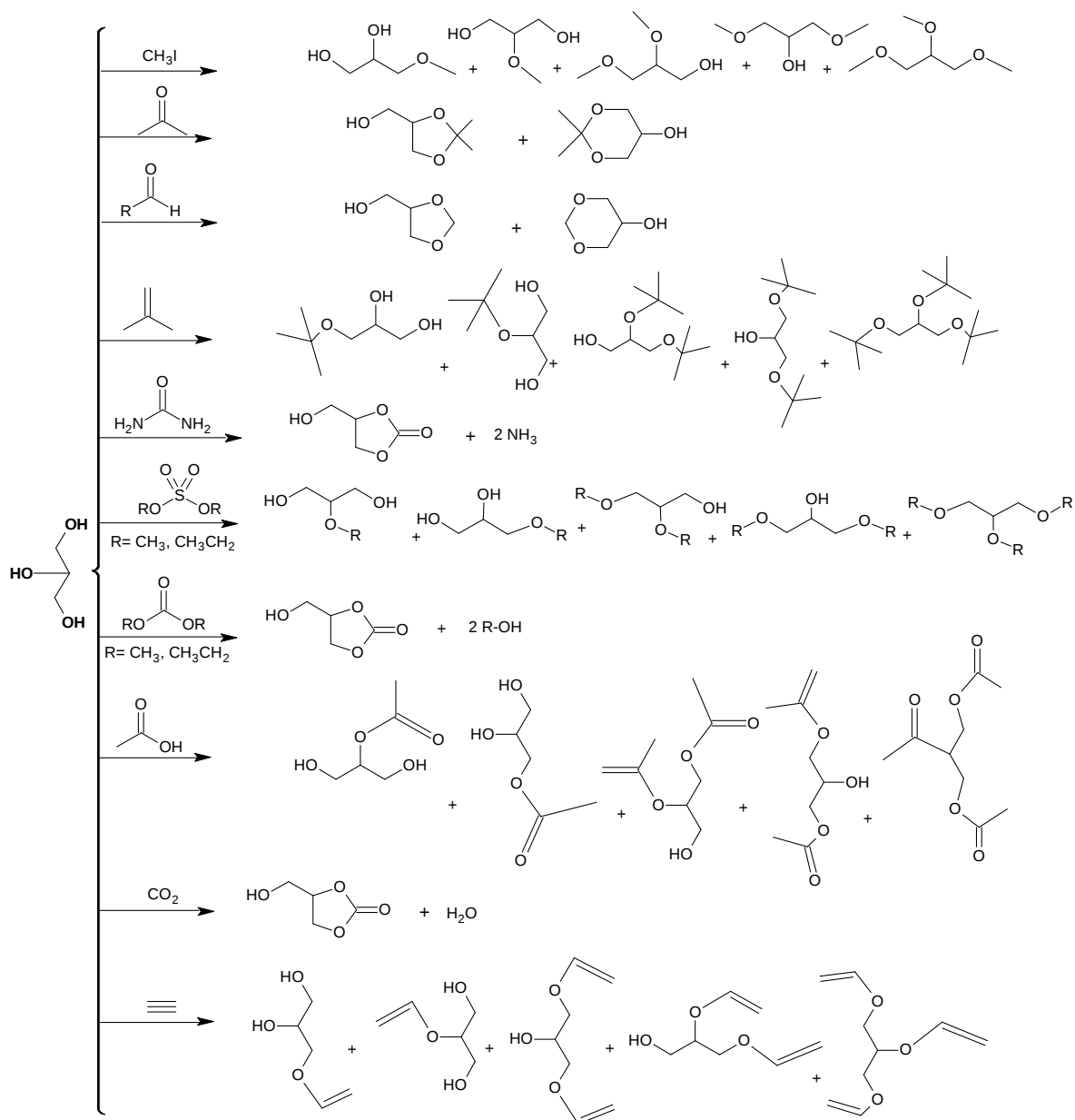
Propriedade	Valor
Ponto de fusão (°C)	18,17
Ponto de ebulição (°C)	
0,53 kPa	14,9
1,33 kPa	166,1
13,33 kPa	222,4
101,3 kPa	290,0
Gravidade específica, 25/25 °C	1,2620
Pressão de vapor (Pa)	
50 °C	0,33
100 °C	526
150 °C	573
200 °C	6100
Tensão superficial (20 °C, N/m)	63,4
Viscosidade (20 °C, mPa/s)	1499
Calor de vaporização (J/mol)	
55 °C	88,12
95 °C	76,02
Calor da solução para diluição infinita (kJ/mol)	5,778
Calor de formação (kJ/mol)	667,8
Condutividade térmica [W/(m.k)]	0,28
Ponto de fulgor (°C)	
Frasco aberto Cleveland	177
Frasco fechado Pensky-Martens	199
Ponto de incêndio (°C)	204
Permissividade dielétrica (25 °C)	42,5

2.2 GLICEROQUÍMICA: ASPECTOS RELEVANTES

A partir de 01/07/2009 entrou em vigor no Brasil o aumento de 4% (B4) na mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel mineral comercializado no país, segundo a Resolução Nº 2/2009, do Comitê Nacional de Política Energética (CNPE), do Ministério de Minas Energia. A modificação vai aumentar o consumo de biodiesel para 1,8 bilhão de litros em 2009, com a geração de 180 milhões de toneladas de glicerina.

Pesquisas estão sendo realizadas no mundo inteiro em busca de métodos de utilização para o excedente de glicerina no mercado, gerada como co-produto do processo de produção de biodiesel. O fato de a molécula de glicerina possuir 52 % do seu peso em átomos de oxigênio a torna uma candidata potencial para ser usada como aditivo oxigenado para combustíveis. Além disso, produtos derivados da glicerina possuem várias outras aplicações como produtos farmacêuticos, cosméticos, polímeros, plásticos, aditivos, tecidos e etc.

Monoésteres de glicerol podem ser preparados pela esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos bem como pela sua esterificação ou transesterificação com seus ésteres metílicos^{2,3-8}. A esterificação ou acetilação com ácido acético leva a mono, di e triacetinas⁹⁻¹¹. Ésteres do glicerol são usados para a obtenção de poligliceróis, que por sua vez são usados na síntese de resinas e poliésteres¹²⁻¹⁸. O glicerol pode também ser eterificado com alcoóis, olefinas e éteres¹⁹. Também pode sofrer eterificação, por exemplo, com isopropilideno e isobuteno e, dependendo da extensão da eterificação, até cinco éteres isômeros podem ser formados²⁰⁻²⁵. Pode ser condensado com aldeídos e cetonas a cetais e acetais cíclicos²⁶⁻²⁹. O glicerol pode ser convertido a 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, que são usados como produto final, e também para a produção de polímeros^{30,3}. A oxidação do segundo grupo hidroxila do glicerol produz dihidroxicetona e acroleína, já do primeiro o gliceraldeído³¹⁻³⁴. Reações do glicerol com carbonato de dimetila, de dietila, CO₂, uréia com catalisadores homogêneos e heterogêneos produzem o carbonato de glicerol, um produto relativamente novo, que tem sido estudado como aditivo para combustíveis^{17,35-40} (**Esquema 1**).



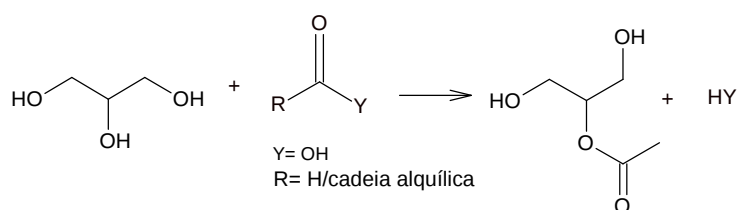
Esquema 1: Possíveis transformações químicas da glicerina.

2.2.1 ÉSTERES DE GLICEROL

Monoglicerídeos são surfactantes não iônicos, amplamente usados nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos. São basicamente monoésteres formados por ácidos graxos e glicerol. Normalmente são sintetizados via glicerólise de triglicerídeos com catalisadores inorgânicos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH) a 220-250 °C. Recentemente, tem sido estudada a síntese de monoglicerídeos por lipases, como alternativa ao método convencional, devido à utilização de condições reacionais brandas, que implicam em

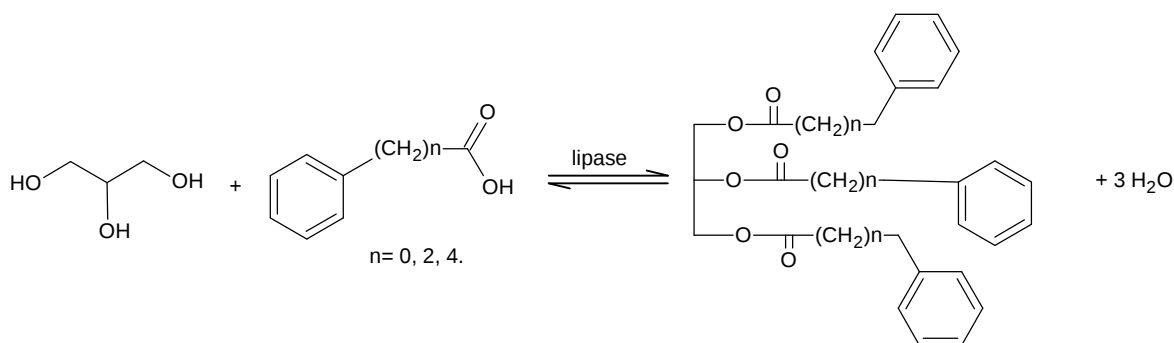
baixo consumo energético e à seletividade das enzimas lípases que resultam em produtos de melhor qualidade. Diferentes alternativas têm sido propostas, incluindo a hidrólise seletiva usando lípases 1,3-específicas, a esterificação de ácidos graxos ou a transesterificação de ésteres com glicerol e a glicerólise de gorduras².

Monoésteres de glicerol podem ser preparados pela esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos bem como pela sua esterificação ou transesterificação com seus ésteres metílicos (**Esquema 2**). Eles podem ser usados como emulsificantes na indústria alimentícia, cosmética e também farmacêutica³.



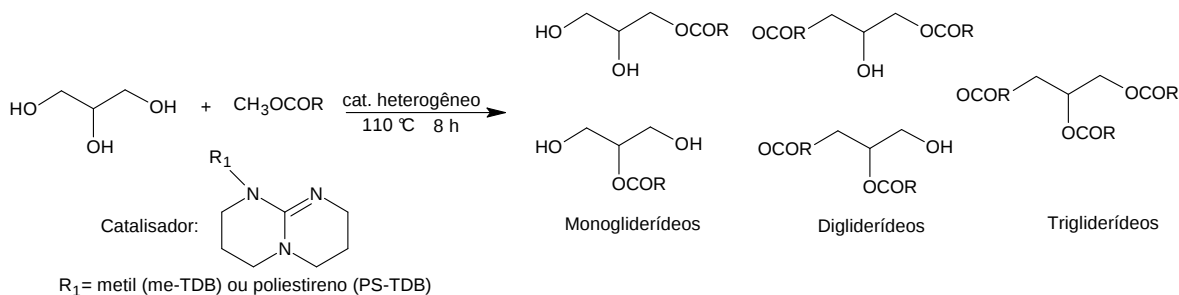
Esquema 2: Síntese catalítica seletiva de monoglicerídeos.

Chang e Wu investigaram a síntese de derivados obtidos a partir do glicerol e ácido fenil alcanóico catalisadas por lipases (**Esquema 3**)⁴. A lipase *Candida antarctica* B catalisou esta síntese num sistema sem solvente. O ácido 4-fenil-butírico foi o melhor doador acil e mostrou a melhor taxa sintética de trifenilbutirina (gliceril trifenilbutirato) a 65 °C entre os vários ácidos fenilalcanóicos de cadeia alquílica. Diferentes métodos de remover a água durante a esterificação catalisada pela lipase, incluindo evaporação espontânea, uso de soluções iônicas saturadas e o uso de peneira molecular foram estudados. O melhor rendimento foi 98 % a 65 °C pela eliminação da água com peneira molecular. O glicerol foi completamente esterificado a trifenilbutirina em excesso de ácido fenilbutírico com várias razões molares do substrato. Estes ésteres são usados como produtos farmacêuticos, que se convertem lentamente em ácidos e glicerol dentro do corpo humano levando a longo tempo de residência e alto nível de concentração do ingrediente ativo.



Esquema 3: Síntese de triglicerídeos do ácido fenil alcanóico.

Barraut et al. descreveram a síntese relativamente seletiva de monoglicerídeos em uma reação “one pot” pela conversão de glicerol com diferentes ésteres metílicos com cadeias de 11 a 17 átomos de carbono.⁵ A guanidina foi usada como catalisador homogêneo e como catalisador heterogêneo imobilizada em poliestireno ligado de forma transversal (*cross-linking*). Os experimentos de transesterificação com quantidades estequiométricas de glicerol/ésteres metílicos foram realizados a 110 °C e concentração de catalisador de 12,5 % em mol (**Esquema 4**). Para alcançar rendimentos entre 96 e 100 % foi necessário tempo reacional de 8 horas quando utilizado o catalisador heterogêneo. A influência de solventes (dimetilsulfóxido, 2-etoxi-etano, dimetilformamida) também foi investigada, e a velocidade da reação foi menor nos solventes em que os ésteres metílicos são parcialmente miscíveis, e em solventes com maior miscibilidade a velocidade da reação foi maior do que nos sistemas sem solvente.



Esquema 4: Esterificação catalítica do glicerol com catalisadores derivados da guanidina.

Barraut et al. também investigaram óxidos básicos como possíveis catalisadores para a síntese de glicerídeos⁶. Todos os experimentos foram realizados a 220 °C, com razão equimolar glicerol/metil estearato e catalisadores de ZnO , MgO , CeO_2 e La_2O_3 na concentração de 2,7 % em massa.

Pérez-Pariente et al. investigaram a síntese de monoglicerídeos pela conversão do glicerol com ácidos graxos usando materiais mesoporos funcionalizados como catalisadores⁷. A esterificação do glicerol com ácido oléico foi realizada com razão equimolar dos componentes a temperatura de 100 °C, 5 % em massa de catalisador e tempo reacional de 24 horas. A influência do processo de síntese do catalisador, do efeito da hidrofobicidade e de grupos funcionais organosulfônicos e o impacto da estrutura do catalisador foram estudadas detalhadamente. Foi verificado que o catalisador mesoporoso MCM-41 foi aquele que apresentou a maior seletividade (77 %) para a produção de monoglicerídeos.

Corma et al.⁸ investigaram o desempenho de hidrotalcitas básicas, do tipo Lewis e Brönsted, como catalisadores para a reação de metil oleato com glicerol e produção de ésteres que são utilizados como surfactantes e emulsificantes. Verificaram que à temperatura reacional de 200 °C a hidrotalcita básica de Lewis apresentou 60 % de rendimento em monoglicerídeos, enquanto o catalisador sólido básico de Brönsted foi de 80 %.

A esterificação ou acetilação do glicerol com ácido acético forma mono, di e triacetinas. Bremus et al.⁹ inventaram um processo para produzir triacetina continuamente em três etapas, na primeira o glicerol é convertido parcialmente com ácido acético. Na segunda etapa é adicionado anidrido acético para alcançar conversão aproximadamente completa. Na etapa final a triacetina é separada e purificada por destilação. A triacetina pode ser usada, por exemplo, como auxiliar têxtil.

Materiais ácidos funcionalizados mesoestruturados demonstraram excelente comportamento catalítico na acetilação do glicerol com ácido acético para produzir compostos acetilados com interessantes propriedades de bioaditivos para combustíveis fósseis¹⁰. Suas atividade e seletividade mostraram ser comparáveis ou superiores a outros catalisadores ácidos convencionais (homogêneos e heterogêneos). Foi necessário o uso de grande excesso de ácido acético para deslocar o equilíbrio para o aumento da conversão do glicerol e a seletividade através dos derivados di- e tri-acetilados. Condições reacionais ótimas foram encontradas a 125 °C e razão molar ácido acético/glicerol de 9:1. Sob estas condições, conversões do glicerol acima de 90 % e seletividade combinada através de di- e tri-acetil-glicerol de 85 % foram alcançadas depois de 4 horas de reação sobre ácido sulfônico modificado. O uso de catalisadores mesoestruturados modificados por ácido arenosulfônico e fluorsulfônico, contendo sítios ácidos fortes, produziu resultados catalíticos melhores, ambos na conversão do glicerol e na seletividade dos produtos. Além disso, o desempenho catalítico destes materiais foi recuperado após etapa de regeneração por lavagem com solvente.

Gonçalves et al. descreveram a acetilação do glicerol com ácido acético catalisada por diferentes sólidos ácidos. As reações foram realizadas em batelada sob refluxo. Os resultados mostraram que a resina Amberlyst-15 foi o catalisador mais ativo, alcançando 97 % de conversão em 30 minutos, seguida de Montmorillonite K-10, HZSM-5, HUSY e ácido nióico. A seletividade variou para cada catalisador e grau de conversão, mas o rendimento de produtos di- e tri-acetilados aumentou com a conversão e com o tempo reacional. Os autores observaram a formação de α -hidroxi-cetona em todos os casos, associada a desidratação do glicerol¹¹.

2.2.1.1 ÉSTERES DE GLICEROL E SEUS POLÍMEROS

Pesquisas sobre a síntese de oligômeros do glicerol a partir de di- e pentaglicerol foram publicadas por Márquez-Alvarez et al.¹². Geralmente os oligômeros são produzidos usando catalisadores homogêneos básicos, mas ultimamente a atenção tem se voltado para os catalisadores heterogêneos¹³. Apesar da baixa atividade os catalisadores heterogêneos apresentaram muitas vantagens: primeiramente, a separação do catalisador não causa muitos problemas porque é sólido e insolúvel no meio reacional. Segundo, maiores seletividades foram observadas, quando zeólitas, peneira molecular de troca iônica ou mesoporo do tipo MCM-41 foram usadas¹⁴. Entretanto, a conversão com catalisadores heterogêneos foi muito menor do que com os homogêneos.

Ding et al. descreveram ésteres poliglicéricos que são usados como agentes estabilizantes em microemulsões de água e gasolina¹⁵. A adição de pequenas quantidades de água na gasolina reduziu as emissões de NOx e formação de fuligem. A água pode ser dissolvida na gasolina pela adição de uma mistura de poliglicerol éster, como surfactante, e um álcool produzindo assim a microemulsão. O melhor sistema foi o diglicerol diisosteato combinado com oleato de sódio numa razão de 6:4, dissolvido em 1-butanol. O maior conteúdo de água na microemulsão pode ser alcançado a temperatura de 16 °C.

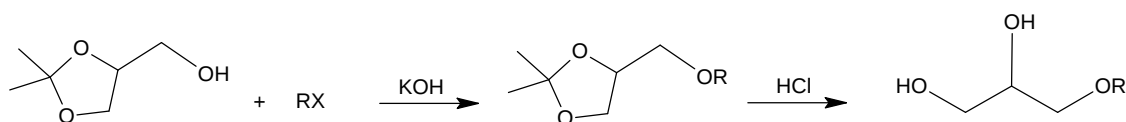
Poliglicéricos ramificados não podem ser sintetizados diretamente a partir do glicerol como matéria-prima. A síntese destas moléculas, por exemplo, via reação do trimetilpropano e glicidol foi descrita em detalhes por Sunder et al.¹⁶. O glicidol é utilizado na síntese de resinas epóxi modificadas, produzidas pela empresa Evonik³. Estes polímeros ramificados podem ser obtidos a partir do carbonato de glicerol¹⁷.

O uso do glicerol como alicerce para polímeros foi também descrito por pesquisadores da Universidade Konkuk, em Seul (Coreia do Sul), que patenteou uma aplicação em que glicerol e ácidos graxos são usados na fabricação de adesivos de poliuretanoamida¹⁸.

2.2.2 ÉTERES DE GLICEROL

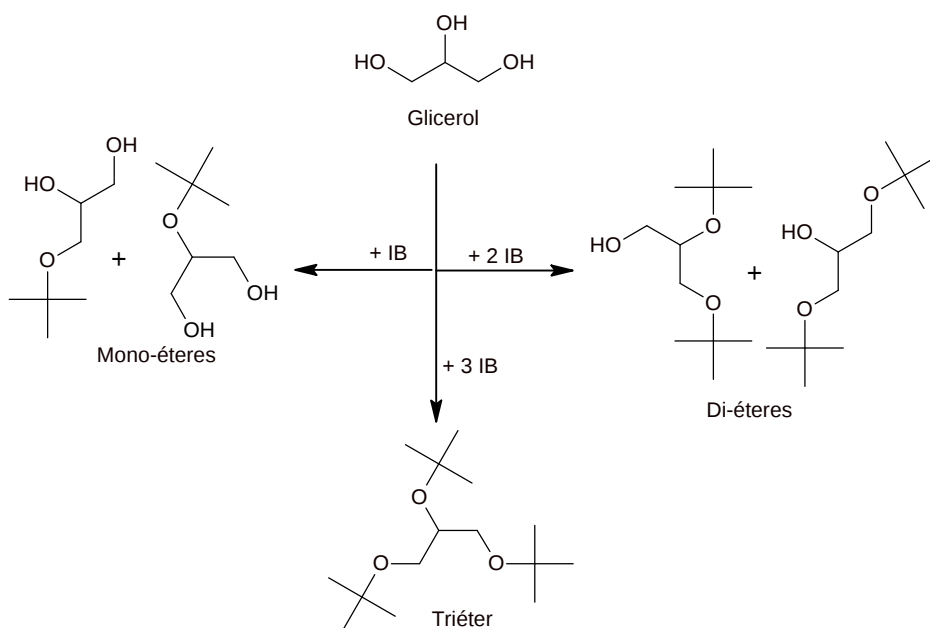
Queste et al. relataram a síntese de 1-mono-éteres de glicerol, partindo do *solketal*, hidróxido de potássio e diferentes bromoalcanos (**Esquema 5**)¹⁹. Como estes monoésteres possuem características de solventes assim como de surfactantes eles são intitulados “solvo-surfactantes verdes”, que podem ser utilizados em substituição ao

etileno e propileno glicol. Entretanto, sua síntese só se processa com o consumo de grupos químicos protetores e quantidades estequiométricas de brometo de alquila são formadas como co-produtos.



Esquema 5: Produção de 1-alkil-mono-éteres.

Quando o glicerol é eterificado com isobuteno (**Esquema 6**), alguns ou todos os grupos hidroxila na molécula do glicerol reagem. Assim, dependendo da extensão da eterificação, até cinco éteres isômeros podem ser formados: dois monoéteres monosubstituídos (3-terc-butoxi-1,2-propanodiol e 2-terc-butoxi-1,3-propanodiol), dois diéteres disubstituídos (2,3-di-terc-butoxi-1-propanol e 1,3-di-terc-butoxi-2-propanol) e um triéter trisubstituído (1,2,3-tri-terc-butoxi-propano). Devido aos dois grupos hidroxila remanescentes os mono-éteres ainda são solúveis em solventes polares, enquanto a mistura de di- e tri-éteres, os chamados “éteres maiores”, são solúveis em meio apolar, por exemplo, em hidrocarbonetos³. Esta propriedade possibilita a aplicação destes éteres como aditivos para combustível para redução das emissões de material particulado²⁰.



Esquema 6: Esquema reacional da eterificação do glicerol com isobuteno (IB).

Karinen e Krause investigaram o mesmo sistema reacional usando Amberlyst 35WET como catalisador heterogêneo. Numa razão isobuteno/glicerol de 2:1 foi alcançada a seletividade de 92 %, enquanto a razão molar de 4:1 levou a 80 %. A melhor temperatura reacional foi 80 °C. Altas razões de isobuteno/glicerol levaram a pequenas frações de monoéteres, enquanto baixas razões a grandes quantidades²¹.

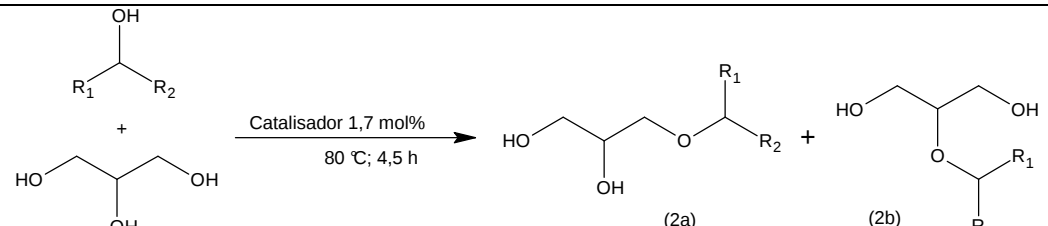
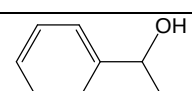
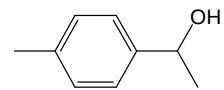
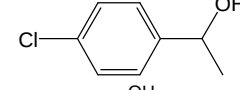
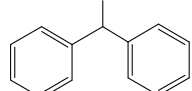
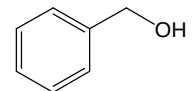
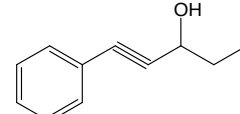
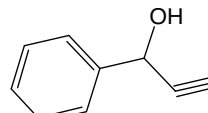
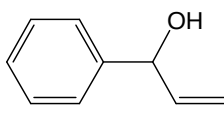
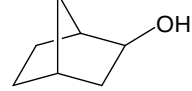
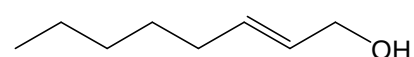
Klepàcovà et al. investigaram a eterificação do glicerol com terc-butanol na presença de catalisadores heterogêneos e compararam o desempenho da resina Amberlyst 15 com zeólitas H-Y e H-Beta²². Usando Amberlyst 15 a maior conversão foi alcançada a 90 °C e razão molar tert-butanol/glicerol de 4:1 depois de 3 horas. H-Beta foi mais ativa que Amberlyst. A concentração do catalisador entre 5 e 8 % em massa e razão equimolar entre terc-butanol e glicerol deram os melhores resultados. Os mesmos autores também compararam a eterificação do glicerol com isobuteno e terc-butanol²³. Quando a mesma temperatura e catalisador foram usados, o isobuteno levou a maiores conversões de glicerol que o terc-butanol. A 60 °C com o catalisador Amberlyst 35 a conversão do glicerol com isobuteno foi praticamente completa, enquanto a conversão com terc-butanol foi de 86 %.

A influência do catalisador, do solvente e da temperatura na eterificação do glicerol e etileno glicol com isobutileno em fase líquida, catalisada por resina de troca iônica ácida tipo Amberlyst (15 e 35), ácido p-tolueno sulfônico, zeólitas H-Y e H-Beta foi também estudada²⁴. As reações foram realizadas a temperaturas de 50 a 90°C, com pressão autógena e uso de solventes (dioxano, dimetil sulfóxido e sulfolano). A maior conversão foi alcançada em H-Y (88,7 %) depois de 8 h. Com o catalisador H-Beta não houve formação de tri-terc-butilglicerol devido ao impedimento estérico. A maior quantidade de di- e tri-éteres foi formada com Amberlyst 35. Com ácido p-tolueno sulfônico a reação foi mais rápida do que com catalisadores heterogêneos quando o sulfolano foi usado como solvente. A concentração de éteres de glicerol e etileno glicol no produto final diminuiu com o aumento da temperatura.

Gu et al. estudaram a eterificação direta de glicerol com álcoois alquílicos, olefinas e dibenzil éteres catalisada por sílica funcionalizada com ácido, permitindo o primeiro acesso catalítico a monoalquil gliceril éteres²⁵. Com o objetivo de obter novas metodologias, eles verificaram que a mistura sulfônica ácida suportada em sílica foi capaz de catalisar a eterificação direta do glicerol com 1-fenil-1-propanol. Na verdade, quando uma mistura equimolar de glicerol com 1-fenil-1-propanol foi aquecida a 80 °C na presença de um catalisador contendo 1,7 % (mol) do precursor sulfônico impregnado em sílica, mono-éteres alquílicos do glicerol foram obtidos, depois de 4,5 horas de reação, em 73 % de rendimento e seletividade exclusiva. Um aumento no tempo de reação com o

objetivo de aumentar o rendimento foi ineficaz devido a paralela formação de produtos duplamente eterificados. Rendimentos ótimos foram alcançados a 80 °C. Além disso, na presença de 0,8 mol % de catalisador sulfônico imobilizado, rendimentos de 95 % depois de 7,5 horas de reação foram obtidos. Tendo encontrado condições adequadas para a eterificação catalítica do glicerol sobre o catalisador sólido $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, eles projetaram uma ampla série de reações com diferentes álcoois e os resultados estão na **Tabela 2**.

Tabela 2: Eterificação do glicerol com álcoois alquílicos sobre $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

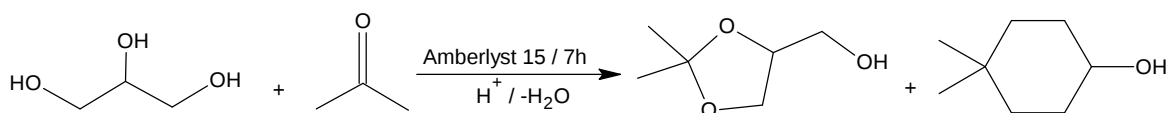
				
Entrada	Álcoois	Tempo (h)	Rendimento isolado (%)	2a/2b
1		2,5	85	93/7
2 ^a		2,0	94	94/6
3		8,0	89	93/7
4 ^b		2,0	96	94/6
5		19	76	84/16
6		48	83	88/12
7 ^c		7	70	90/10
8		4	82	92/8
9		5	83	89/11
10	(C ₁₂ H ₂₅)OH	48	0	-----
11 ^d		39	61	79/21 ^e

^a 1,4 mol% de catalisador, 65°C; ^b 70°C; ^c 60°C; ^d 2,5 mol% de catalisador, 85°C, rendimento CG, *trans/cis*=2,0. ^e Calculado com base em CG (para o produto *cis*) e RMN de ¹H (para o produto *trans*).

2.2.3 CETAIS E ACETAIS DO GLICEROL

Vários cetais e acetais podem ser usados como aditivos para aceleradores de ignição e anti-fumaça em motores de combustão, diesel, Otto ou biocombustíveis³.

Hillion et al. patentearam um processo para produção de bicomcombustíveis pela transformação de triglicerídeos em mono-ésteres de ácidos graxos e éteres ou acetais do glicerol. Também estudaram a reação de acetalização do glicerol com aldeído ou cetona (**Esquema 7**), na presença de catalisadores sólidos ácidos, sem tratamento prévio do glicerol oriundo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel²⁶. Este derivado do glicerol pode ser incorporado no biodiesel ou na gasolina²⁷.



Esquema 7: Acetalização da glicerina com acetona.

Cetais ou acetais podem ser formados pela reação do glicerol com vários aldeídos ou cetonas produzindo compostos cíclicos de cinco ou seis membros (**Figura 1**). Na reação de acetalização, os compostos de cinco e seis membros são formados geralmente numa razão de 50:50. Alguns esforços têm sido feitos para mudar e controlar esta razão variando parâmetros como temperatura, razão glicerol/aldeído ou cetona e troca do solvente. Um exemplo é a reação do glicerol com acetona em diclorometano a 40 °C levando a razão de anéis de cinco e seis membros de 99:1. Na reação com formaldeído sob as mesmas condições somente uma razão de 22:78 foi encontrada³.

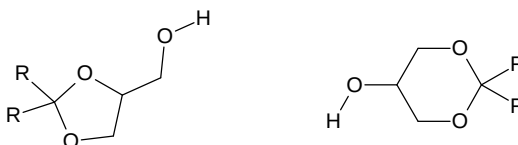


Figura 1: Cetais e acetais cíclicos do glicerol (R= H, cadeia alquílica).

A condensação do glicerol com benzaldeído, formaldeído, acetona e seus dimetilacetais foi investigada. Vários sólidos ácidos (Amberlyst-36, Nafion-H NR-50, Montmorillonite K-10 e H-BEA) foram avaliados como catalisadores heterogêneos para a conversão do glicerol nos produtos 1,3-dioxan-5-ol, de particular interesse como precursores para derivados do 1, 3-propanodiol, e 1,3- dioxolan-4 metanol. Amberlyst-36

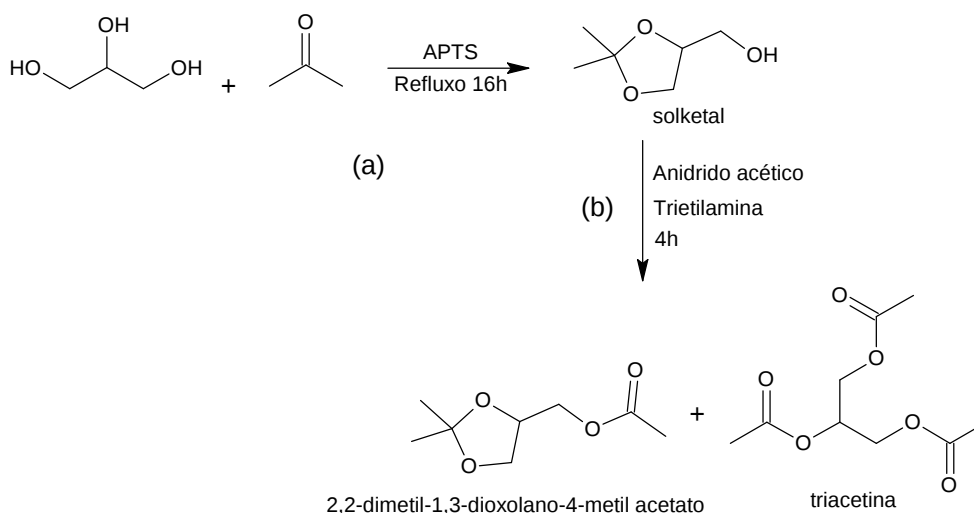
foi o melhor catalisador para a condensação catalítica do glicerol com benzaldeído, formaldeído, acetona e produziu acetais cíclicos em altos rendimentos. As reações do glicerol com benzaldeído e formaldeído com este catalisador produziram misturas de 1,3-dioxan-5-ol (acetal cíclico de seis membros **1a**) e 1,3-dioxolan-4-metanol (acetal cíclico de cinco membros **2a**). Temperaturas reacionais brandas favoreceram o aumento da quantidade do acetal de seis membros. Altas razões foram alcançadas para esse tipo de composto na reação de formaldeído com glicerol. Já a condensação do glicerol com acetona produziu quase exclusivamente o acetal cíclico de cinco membros (**Tabela 3**)²⁸.

Tabela 3: Condensação catalítica do glicerol com formaldeído e acetona sobre Amberlyst-36^a.

Composto carbonílico	Temperatura reacional (C)	Solvente	Tempo reacional (h)	Rendimento de 1a+2a (%)	Razão 1a:2a
Formaldeído	84.1-110.8	Tolueno	2	58	65:35
	69.3-80.0	Benzeno	4	62	68:32
	56.1-61.2	Clorofórmio	6	77	76:24
	38.1-40.0	Diclorometano	14	74	78:22
Acetona	38.1-40.0	Diclorometano	8	88	<1:99

^a Mistura reacional para a acetalização com formaldeído: 0,11 mol de glicerol, paraformaldeído correspondente a quantidade de 0,1 mol de formaldeído, 17,5 mL de solvente refluxante, 0,1g (reações em tolueno e benzeno), 0,5g (reações em clorofórmio) ou 1g (reação em diclorometano) de Amberlyst-36 como catalisador. Os rendimentos foram dados em relação ao formaldeído. Mistura para acetalização com acetona: 0,1 mol de glicerol, 0,15 mol de acetona, 17,5 mL de solvente diclorometano, 0,5g de Amberlyst-36. Os rendimentos foram dados em relação ao glicerol.

García et al. estudaram novos produtos oxigenados sintetizados a partir do glicerol bruto como aditivo em misturas de diesel e biodiesel²⁹. Os resultados mostraram que o acetal 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol (**Esquema 8**) não só melhora a viscosidade do biodiesel como também satisfaz os requisitos estabelecidos para o diesel e o biodiesel pelas normas americanas e européias (EN 14214 e ASTM D6751, respectivamente). O estudo comparativo entre este acetal e o conhecido aditivo triacetina demonstrou que este novo composto pode competir com outros aditivos do biodiesel.



Esquema 8: (a) Síntese do solketal a partir de glicerina e acetona e (b) Acilação do grupo OH e síntese do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metil acetato e triacetina.

2.2.4 PROPANODIÓIS DO GLICEROL

O glicerol pode ser convertido a 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, que são usados como produto final, e também como compostos de partida para a produção de polímeros. O consumo mundial de propileno glicóis em 2003 foi de 1,2 milhão de toneladas métricas, sendo os maiores produtores as empresas Dow e Lyondell³⁰. O 1,3-propanodiol é um importante diol na produção de poliésteres, policarbonatos e poliuretanos. Três exemplos de aplicações do 1,3-propanodiol são poliésteres das marcas SORONA e HYTREL, fabricados pela DuPont, e CORTERRA, marca da Shell³.

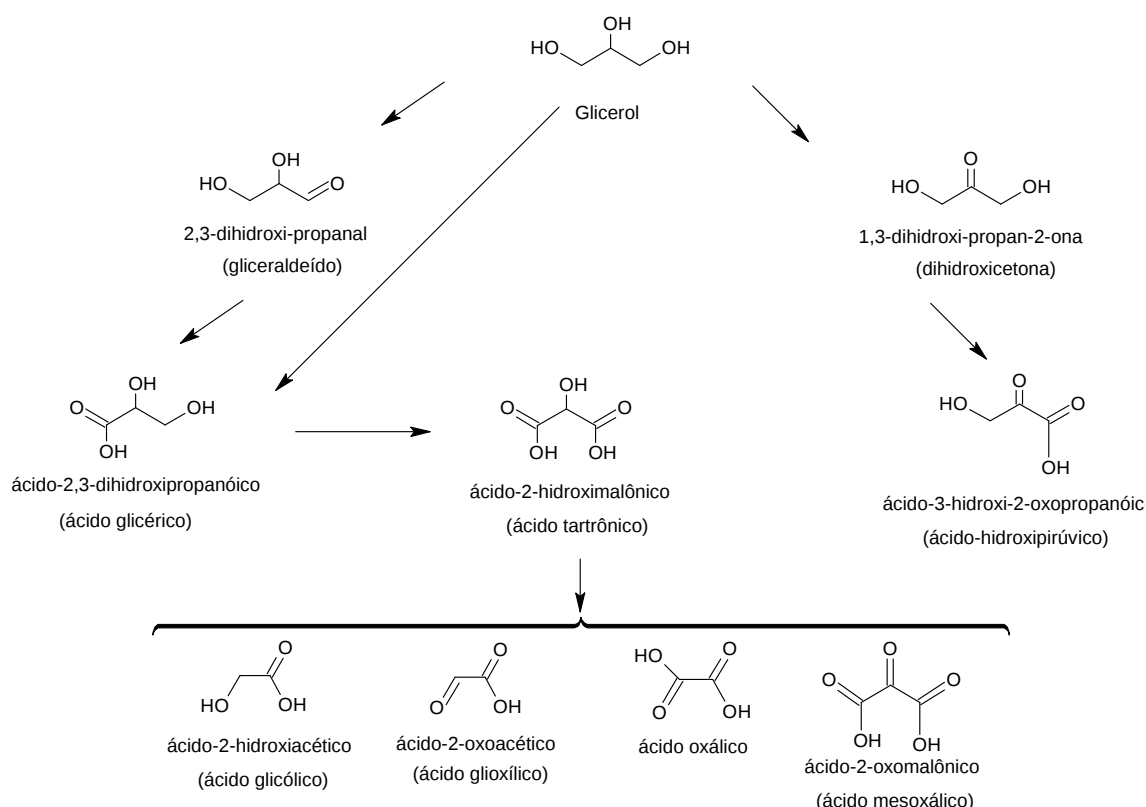
Enquanto o 1,3-propanodiol é usado principalmente como matéria-prima para polímeros, o 1,2-propanodiol é muitas vezes usado sem qualquer outra modificação, por exemplo, como aditivo em produtos nutricionais, solvente para colorantes e aromatizantes, agente umedecedor em tabaco, aditivo em cosméticos, componente de fluidos hidráulicos e freios, lubrificantes e agentes anti-congelante. Além disso, pode ser usado como matéria-prima para solventes, emulsificantes e plásticos³.

2.2.5 OXIDAÇÃO E DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

A oxidação do glicerol é uma reação complexa que leva a um grande número de produtos. Muitos destes produtos são usados como intermediários ou valiosos produtos

químicos. Entretanto, até agora eles estão sendo produzidos por processos caros e sua utilização em escala industrial ainda é pequena³.

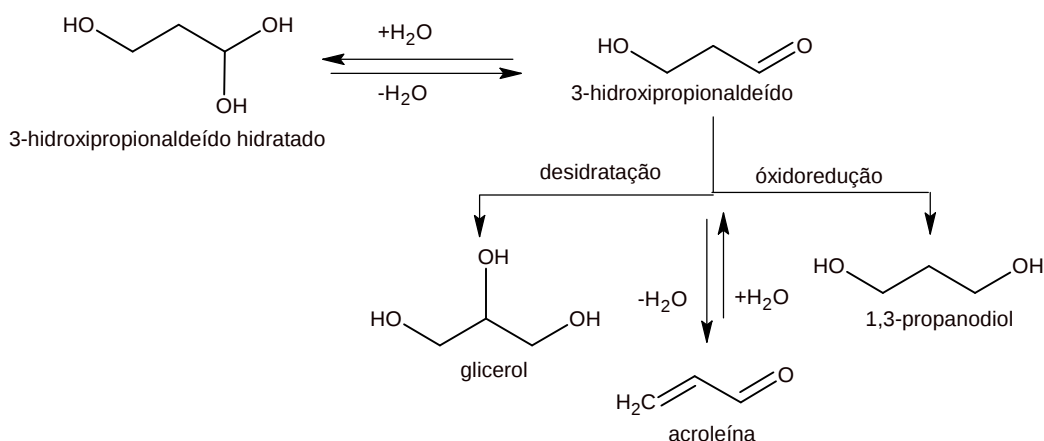
Se o segundo grupo hidroxila do glicerol é oxidado seletivamente é formada a dihidroxicetona (**Esquema 9**). Convencionalmente, isso pode ser feito pelo processo de fermentação, por exemplo, com o microorganismo *Gluconobacter oxydans*³¹. A dihidroxicetona foi usada por muitos anos como uma substância ativa em loções bronzeadoras, e apesar de sua utilização em cosméticos, também é utilizada como monômero em biomateriais poliméricos³². A oxidação do primeiro grupo hidroxila do glicerol produz o gliceraldeído, um intermediário no metabolismo do carboidrato. A oxidação do gliceraldeído produz ácidos carboxílicos, como ácido glicérico, ácido tartrônico e ácido mesoxálico (**Esquema 9**). Estes ácidos são convertidos em vários produtos, por exemplo, polímeros ou emulsificantes biodegradáveis. Na sua forma éster, o ácido glicérico pode agir junto com sal quaternário de amônia como amaciante de roupa biodegradável³³.



Esquema 9: Produtos da oxidação do glicerol².

Dois importantes produtos podem ser produzidos diretamente pela desidratação do glicerol, acroleína e 3-hidroxi-propionaldeído³⁴. A acroleína é um importante produto usado como matéria-prima para a produção de ácido acrílico, produtos farmacêuticos,

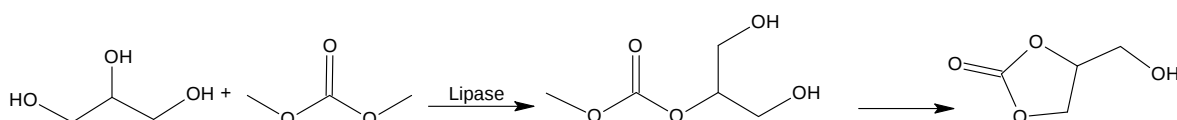
tratamento de fibras e outros usos. Uma aplicação direta da acroleína é como um herbicida para controle do crescimento de plantas aquáticas. Ela mata as células da planta pela reação com moléculas biológicas e a destruição da integridade da membrana celular, assim como pela afinidade por grupos sulfidril, causando a desnaturação de enzimas vitais. O 3-hidroxi propionaldeído é um precursor para muitos produtos, incluindo a acroleína, ácido acrílico, 1,3-propanodiol e é usado para produção de polímeros (**Esquema 10**).



Esquema 10: Formação do 3-hidroxi propionaldeído, 1,3-propanodiol e acroleína.

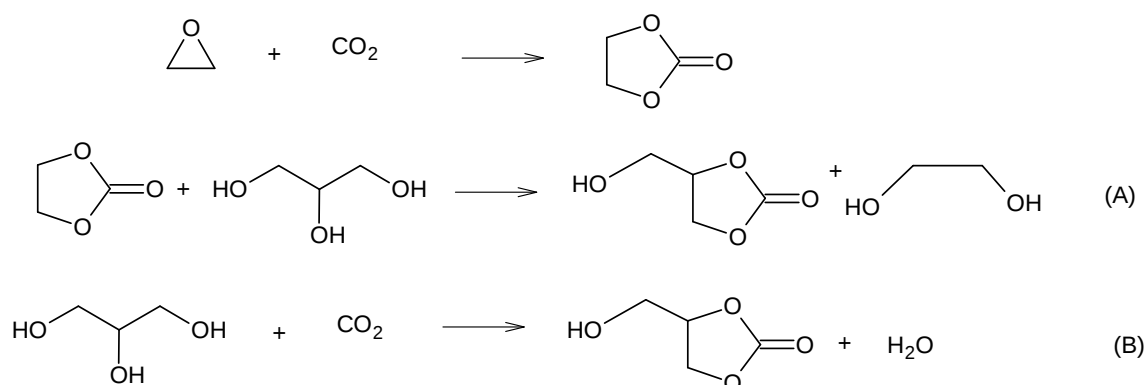
2.2.6 CARBONATO DE GLICEROL

O carbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) é um material relativamente novo na indústria química com grande potencial como componente de membranas para separação gasosa, como solvente para muitos tipos de materiais e biolubrificante devido a sua adesão a superfícies metálicas e resistência a oxidação, hidrólise e pressão. Pode ser preparado diretamente e com alto rendimento a partir de glicerol e dimetilcarbonato numa reação catalisada por lipases³⁵ (**Esquema 11**).



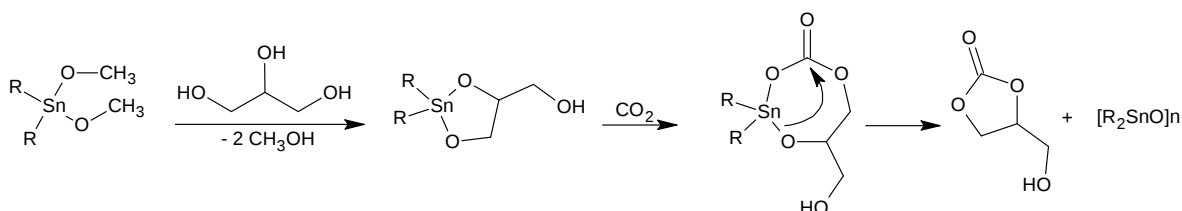
Esquema 11: Formação do carbonato de glicerol a partir de glicerol e dimetilcarbonato catalisado por lipase.

As técnicas de síntese de carbonato de glicerol podem ser reações de multi etapas³ (**Esquema 12**), onde primeiro o óxido de etileno reage com CO₂ para produzir o etileno carbonato cíclico, que então reage com glicerol para produzir carbonato de glicerol e etileno glicol (**Esquema 12, rota A**). Obviamente, seria mais econômico converter glicerol e CO₂ diretamente em carbonato de glicerol (**Esquema 12, rota B**).



Esquema 12: Sínteses do carbonato de glicerol.

A síntese direta de carbonato de glicerol pela conversão com CO₂ é alvo de interesse de grupos de pesquisa científica. Aresta et al.³⁶ investigaram esta reação usando di(*n*-butil) dimetóxido de estanho e di(*n*-butil) óxido de estanho como catalisadores. Nas condições reacionais investigadas (50 bar CO₂, 180 °C) o dimetóxido de estanho levou a formação de apenas traços de glicerol carbonato. Já o di(*n*-butil) dimetóxido de estanho levou a conversão de no máximo 7 % dependendo das condições reacionais. Nenhum solvente foi usado e peneira molecular foi adicionada para remover a água da fase gasosa. Usando di(*n*-butil) óxido de estanho como catalisador a conversão do glicerol foi de 2 % (**Esquema 13**).



Esquema 13: Mecanismo de reação de formação do carbonato de glicerol a partir de glicerol e CO₂ com catalisador *n*-BU₂Sn(OMe)₂.

Catalisadores similares de estanho foram investigados por Ballivet-Tkatchenko et al. na síntese direta com dimetilcarbonato trabalhando com CO₂ supercrítico³⁷. A reação do glicerol e CO₂ ainda tem que ser otimizada para se tornar uma técnica de produção de carbonato de glicerol.

Mouloungui et al. patentearam um método para a obtenção de carbonato de glicerol em que a uréia reage com glicerol a temperaturas de 90 °C a 220 °C na presença de catalisadores heterogêneos que consistem em sais metálicos ou organometálicos, ou uma mistura destes sais na forma de um sólido³⁸.

Métodos bastante promissores de preparação de glicerol carbonato incluem a reação de glicerol com CO₂ ou CO e O₂ na presença de catalisadores de Cu (I)³⁹. A reação de glicerol com CO₂ foi realizada na presença de zeólita e etileno carbonato como co-fonte de grupos carbonato⁴⁰. Entretanto, de acordo com estes métodos, o carbonato de glicerol deve ser purificado por destilação sob pressão reduzida em temperaturas relativamente altas (125 – 150 °C).

O carbonato de glicerol pode se separar do dióxido de carbono produzindo glicidol. Para esta reação (**Esquema 14**) a zeólita A foi o catalisador mais ativo. A 180 °C e 35 mbar de pressão foram alcançados rendimentos de 86 % e pureza de 99 %⁴⁰.



Esquema 14: Formação do glicidol a partir do carbonato de glicerol catalisada pela zeólita A sob pressão reduzida.

Um método típico para a produção de carbonatos derivados do glicerol é a sua transesterificação com carbonato de dietila. Na reação com etileno carbonato a 125 °C com NaHCO₃ o produto foi formado com 81 % de rendimento¹⁷.

A síntese do carbonato de glicerol foi realizada sob condições brandas sem solvente, usando glicerol e carbonato de dimetila (DMC) como reagentes¹⁷. Devido ao rendimento a reação ser quase quantitativo não foi necessário a purificação do produto por destilação a altas temperaturas. A reação foi realizada a 60-70 °C com K₂CO₃ como catalisador e razão DMC/glicerol de 3:1, por 3 horas sob refluxo, e o metanol com o dimetilcarbonato remanescentes foram destilados a 40 °C sob pressão reduzida. Sob estas condições não houve reação entre o dimetilcarbonato e a terceira hidroxila do

glicerol. Para envolver a terceira hidroxila a reação teve de ser realizada acima de 90 °C com remoção contínua do metanol e excesso de dimetilcarbonato de 10:1.

2.3 A RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

No espectro eletromagnético, a região da radiação de micro-ondas está localizada entre a radiação de infravermelho e as ondas de rádio. As micro-ondas possuem comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, correspondendo a frequências entre 0,3 e 300 GHz. As telecomunicações e radares de micro-ondas ocupam a maioria das bandas de frequência nesta região. Em geral, para evitar interferências, o comprimento de onda em que os equipamentos domésticos e industriais destinados ao aquecimento funcionam é regulado em 12,2 cm, correspondente a uma frequência de 2,450 GHz, mas outras alocações de frequências podem existir também. Tem sido mostrado ao longo do tempo que as micro-ondas podem ser usadas para aquecer os materiais. De fato, o desenvolvimento de fornos de micro-ondas para o aquecimento de comida tem mais de 50 anos de história⁴¹. Na década de 1970, a construção do gerador de micro-ondas, o magnetron, foi melhorada e simplificada. Conseqüentemente, o preço dos fornos domésticos caiu consideravelmente, levando-os a se tornarem um produto de consumo em massa. O *design* da câmara do forno ou cavidade, entretanto, que é crucial para o aquecimento característico, não foi melhorado significativamente desde o final de 1980⁴².

Para entender como o fenômeno de aquecimento por micro-ondas ocorre é necessário compreender os mecanismos do aquecimento dielétrico das micro-ondas. Assim como toda radiação eletromagnética, a radiação de micro-ondas pode ser dividida em um componente campo elétrico e um componente campo magnético. O componente formado é responsável pelo aquecimento dielétrico, que é efetuado por dois mecanismos importantes.

Uma das interações da componente campo elétrico é chamada de mecanismo de polarização dipolar. Para uma substância gerar aquecimento quando irradiada com micro-ondas é necessário possuir um momento dipolo, como a molécula da água, por exemplo. O dipolo é sensível a campos elétricos externos e tenta se alinhar com o campo aplicado por rotação⁴¹.

O campo aplicado fornece energia para esta rotação. A habilidade de as moléculas em meio líquido se alinharem com o campo elétrico aplicado irá variar com as diferentes frequências e com a viscosidade do líquido. Sob baixa frequência de irradiação, a molécula irá girar em fase com o campo elétrico oscilante. A molécula ganha

alguma energia com este comportamento, mas o aquecimento total gerado por este alinhamento é pequeno. Sob a influência de campo elétrico de alta frequência o dipolo não terá tempo suficiente para responder ao campo oscilante e não vai girar. Se nenhum movimento é induzido nas moléculas, nenhuma transferência de energia acontece e então, nenhum aquecimento ocorre. Se o campo aplicado é na região das micro-ondas, entretanto, um fenômeno ocorre entre estes dois extremos. Nesta região a frequência da irradiação aplicada é suficientemente baixa de modo que os dipolos têm tempo de responder ao campo elétrico alternante e então girar. A frequência é, contudo, insuficientemente forte para a rotação seguir o campo com precisão. Assim, quando o dipolo se reorienta para se alinhar com o campo elétrico, o campo é mudado e gera uma diferença de fase entre a orientação do campo e a do dipolo. Esta diferença de fase produz a energia a ser perdida pelo dipolo pela fricção molecular e colisões, dando origem ao aquecimento dielétrico⁴².

A segunda maior interação da componente campo elétrico é o mecanismo de condução. Numa solução iônica os íons irão se mover através da solução sob a influência de um campo elétrico, resultando em gasto de energia devido ao aumento da velocidade de colisão, convertendo energia cinética em aquecimento. O mecanismo de condutividade é uma interação muito mais forte do que o mecanismo dipolar em relação a capacidade de gerar aquecimento⁴¹.

O aquecimento por micro-ondas se difere para diferentes solventes, pois a polarização dielétrica de cada material depende primeiramente da habilidade dos dipolos se reorientarem com o campo elétrico aplicado. Seria razoável acreditar que nos solventes mais polares (que possuem maiores constantes dielétricas), a radiação de micro-ondas seria mais rapidamente absorvida e maior temperatura seria obtida. Isso corresponderia ao que é observado no caso da água versus o dioxano, por exemplo. Se, entretanto, dois solventes, com constantes dielétricas comparáveis, como a acetona e o etanol (**Tabela 4**) são aquecidos na mesma potência de irradiação e pelo mesmo período de tempo, a temperatura final será muito maior para o etanol do que para a acetona⁴².

Tabela 4: Constantes dielétricas e fatores de perda para alguns solventes relevantes em síntese orgânica ⁴².

Solvente	Constante Dielétrica (ϵ_s) ^a	Fator de perda ($\tan \delta$) ^b
Hexano	1,9	---
Benzeno	2,3	---
Tetracloroeto de Carbono	2,2	---
Clorofórmio	4,8	---
Ácido Acético	6,1	0,091
Acetato de Etila	6,2	0,174
THF	7,6	0,059
Ácido Clorídrico	9,1	0,047
Acetona	20,6	0,042
Etanol	24,6	0,054
Metanol	32,7	0,941
Acetonitrila	36,0	0,659
Dimetilformamida	36,7	0,062
Glicerina	42,5	---
DMSO	47,0	0,161
Ácido Fórmico	58,0	0,722
Água	80,4	0,123
Ácido sulfúrico	80,0	---

^a A constante dielétrica, igual a permissividade relativa, a temperatura ambiente e sob a influência de um campo elétrico estático. ^b Valores determinados a 2,45 GHz e temperatura ambiente.

Para comparar a habilidade de diferentes solventes em gerar aquecimento sob irradiação de micro-ondas, a sua capacidade de absorver a energia de micro-ondas e converter a energia absorvida em aquecimento devem ser levadas em consideração. Este fator pode ser considerado usando o ângulo de perda, δ , que usualmente é expresso na forma de sua tangente (Equação 1).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{Equação 1})$$

A constante dielétrica, ou permissividade relativa, ϵ' , representa a habilidade de um material dielétrico armazenar energia potencial elétrica sob a influência de um campo elétrico. A temperatura ambiente e sob influência de um campo elétrico estático, ϵ' é igual a constante dielétrica ϵ_s . O fator de perda, ϵ'' , quantifica a eficiência que esta energia absorvida é convertida em aquecimento. Para solventes com comparável ϵ' e baixos valores de tangente δ , o fator de perda fornece um parâmetro conveniente para comparar a habilidade de diferentes materiais de converter micro-ondas em energia térmica. As constantes dielétricas da acetona e do etanol estão no mesmo intervalo (**Tabela 4**), mas o etanol possui um fator de perda muito maior. Por esta razão, se acopla melhor com a irradiação de micro-ondas, resultando num aumento de temperatura mais rápido⁴².

Além das propriedades físicas do conteúdo dos frascos reacionais, o volume e a geometria do frasco são cruciais para proporcionar um aquecimento uniforme e reprodutível⁴³. O volume de carga (em relação à cavidade) é o mais importante dos fatores. Efeitos dramáticos podem ocorrer quando se usa volumes maiores ou menores que aqueles especificados pelo fabricante do equipamento de micro-ondas. Para alcançar a melhor reprodutibilidade possível, as reações devem ser realizadas em frascos e cavidades cuidadosamente desenhadas, e, adicionalmente, com o controle da temperatura.

O tempo de relaxação, τ , define o tempo necessário para uma molécula retornar a 36,8 % de sua situação original quando um campo elétrico é desligado. O tempo de relaxação é dependente da temperatura e diminui quando a temperatura aumenta. Assim, se ϵ' e ϵ'' são dependentes de τ , a habilidade de um solvente de converter energia de micro-ondas em aquecimento irá depender não só da frequência, mas também da temperatura. Conseqüentemente, um solvente orgânico com tempo de relaxação maior que 65 ps irradiado a 2,45 GHz terá um fator de perda que aumenta com a temperatura. A velocidade de aquecimento para estes solventes irá aumentar durante o aquecimento dielétrico por micro-ondas, provavelmente por limitar a formação do “núcleo de ebulição”⁴⁴. Este fenômeno é descrito como superaquecimento e pode resultar num aumento do ponto de ebulição dos solventes de até 26 °C acima do seu valor convencional^{44,45}. Em solventes puros, o maior ponto de ebulição pode ser mantido por mais tempo quando as micro-ondas são aplicadas. Substratos ou íons presentes no solvente irão, portanto, ajudar na formação de “núcleos de ebulição” e a temperatura irá retornar eventualmente ao ponto de ebulição normal do solvente. O fenômeno de superaquecimento é responsável pela maioria das taxas de aumento que muitas vezes acompanham as reações orgânicas em solução assistidas por micro-ondas a pressão atmosférica.

Quando as micro-ondas entram na cavidade, elas são refletidas pelas paredes da cavidade. A reflexão dessas ondas eventualmente gera um padrão estacionário de três dimensões dentro da cavidade, chamado modo. A cavidade de um forno de micro-ondas doméstico é desenvolvida para três ou seis modos diferentes para fornecer o aquecimento uniforme planejado dos alimentos em geral. Apesar de ser uma boa solução para este propósito, o uso de técnicas multimodo proporcionam um campo padrão com áreas de campo de força alto e baixo, comumente referenciadas como “*hot and cold spots*”. O resultado é que a eficiência pode variar drasticamente entre as diferentes posições do material dentro da cavidade, quando pequenas quantidades são aquecidas⁴².

O forno doméstico é o exemplo mais comum de um aplicador multimodo, em que o magnetron é conectado por um guia de onda em uma cavidade ressonante que contém o material para aquecer. Normalmente um ventilador de pás metálicas distribui a energia eletromagnética nos diferentes modos ressonantes de maneira a assegurar um aquecimento mais uniforme. Outros tipos de fornos multimodos, tais como, fornos túneis e forno a baixa pressão, podem ser utilizados para as aplicações em batelada ou contínuas, em escala piloto e industrial. Também os aplicadores podem ser adaptados em cavidades cilíndricas que podem então ser utilizadas como reatores para reações químicas induzidas pela ação das micro-ondas. A adaptação é realizada através de flanges (**Figura 2**) unindo o aplicador a cavidade, guias WR340 e acopladores⁴⁶.

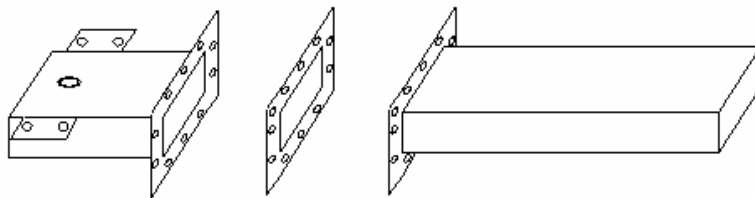


Figura 2: Guia de onda e flanges usadas em adaptações para o uso de micro-ondas.

A onda eletromagnética se propaga de várias maneiras, ou no espaço livre, ou por meio de estruturas guiantes, como as linhas de transmissão e os guias de ondas. O dispositivo chamado guia de onda é utilizado para conduzir as ondas eletromagnéticas a partir do gerador até o aplicador no qual será colocado o produto a ser aquecido; apresenta-se sob a forma de um tubo metálico, mais freqüentemente em secção retangular ou cilíndrica, ou ainda como um guia coaxial⁴¹.

Quando uma onda se propaga dentro de um guia de ondas retangular ou cilíndrico, as reflexões múltiplas das ondas sobre as paredes internas resultam numa certa distribuição dos campos elétricos e magnéticos, aos quais está associada uma distribuição de correntes de condução circulando pelas paredes. Dentro de um guia coaxial os campos são perpendiculares à direção da propagação. Esse modo de propagação é o transversal elétrico e magnético, TEM, como no caso de uma onda plana se propagando no espaço livre. Os componentes do campo elétrico e do campo magnético seguindo o eixo de propagação são nulos. Ao contrário, nos guias de ondas em secção retangular ou cilíndrica, é o campo elétrico ou o campo magnético que possui um componente longitudinal nulo em relação ao eixo de propagação. Portanto, se trata do modo de propagação transversal elétrico TE ($E_z=0$) e do modo transversal magnético TM ($H_z=0$)⁴¹.

Até o momento, o magnetron é a fonte de micro-ondas mais utilizada pelos radares e nos tratamentos térmicos. As razões são um pouco diferentes de acordo com as utilizações. Em geral, o sucesso do magnetron vem de seu baixo custo, das potências produzidas, de seu bom rendimento e de sua provada estabilidade. O magnetron é constituído de um cilindro de metal não-magnético, como o cobre, com um diâmetro aproximadamente de 5 cm (o ânodo). No centro do cilindro, um filamento normalmente em níquel (o cátodo). Ao magnetron é ligado um cabo coaxial ou um guia de onda, que tem a função de direcionar a radiação produzida para a caixa ressonante, o forno propriamente dito.

O aplicador é a parte do circuito de hiperfrequências que tem a maior importância para o usuário da energia de micro-ondas dentro dos procedimentos de aquecimento. De fato, é construído para garantir as melhores condições e um bom rendimento na transferência de energia eletromagnética proveniente do gerador para o material a ser tratado. Sua concepção depende da natureza, da forma e das dimensões do produto a ser tratado, e também da frequência empregada e da potência aplicada. Além do mais, está submetido a certas limitações, a necessidade de uma adaptação eletromagnética apropriada e de uma ótima distribuição da energia sobre o produto, quer dizer, um acoplamento adequado entre campo elétrico e o material⁴⁷.

O aplicador é uma cavidade ressonante. A cavidade é acoplada ao gerador por meio de uma fenda, de uma antena ou simplesmente por um guia de onda por onde passa todas as ondas incidentes, permitindo o estabelecimento de um regime de ondas estacionárias. Quanto menor a cavidade, mais intenso é o campo no seu interior. Como para os guias se obtêm diferentes modos de propagação, a cavidade ressonante pode ser monomodo ou multimodo. A seleção dos modos é realizada pela escolha das dimensões, da frequência e da excitação dos campos.

Para que energia fornecida pelo magnetron seja transportada até o aplicador utiliza-se um cabo coaxial de algumas centenas de Watts até os guias de ondas normalizados (exemplo: WR 340, dimensões 86,36 mm x 43,18 mm, $\lambda_g=172.7$ mm para 2,45 GHz). A transição entre o magnetron e o guia de onda é constituída por uma saída coaxial, a antena do magnetron (transição coaxial-guia). A antena é disposta paralelamente ao campo elétrico que será excitado³⁹. O tratamento monomodo admite pouco volume de material. No entanto, a cavidade pode tornar-se multimodo, aumentando-se as dimensões de uma cavidade ressonante monomodo (aumenta-se a frequência) ou introduzindo-se um material dielétrico de fortes perdas (forte absorção)⁴¹.

2.4 SÍNTESES ORGÂNICAS ASSISTIDAS POR MICRO-ONDAS

Bowman et al. estudaram classes de reações envolvendo o aquecimento por micro-ondas e como diferentes técnicas podem ser usadas para alcançar o aumento de escala necessário, tanto em processos em batelada quanto em fluxo contínuo⁴⁸. Metodologias de reações em frasco aberto apresentaram vantagens operacionais e ainda produziram bons rendimentos. Em sistemas abertos para casos onde condições não são brandas ou onde reagentes tóxicos ou voláteis são usados, frascos paralelos fechados podem oferecer uma alternativa. Em processos em fluxo contínuo a homogeneidade da mistura reacional foi o aspecto chave, pois foi possível mudar de condições de pequena escala para condições em fluxo contínuo sem nenhuma modificação das condições reacionais ou perdas no rendimento. Em sistemas de fluxo contínuo para reações cuja mistura reacional contém material particulado, foi necessário a otimização das condições reacionais. Todas as reações foram realizadas em equipamentos de micro-ondas disponíveis comercialmente.

Barnard et al. converteram a preparação de biodiesel com micro-ondas de batelada para fluxo contínuo⁴⁹. A mistura reacional foi aquecida a 50 °C, com aplicação contínua de micro-ondas e processamento da matéria-prima em taxas de 6 L/min. Os reagentes foram pré-misturados em um tanque e então bombeados para a unidade de micro-ondas. A temperatura foi medida com um sensor de fibra ótica. Razão óleo vegetal/metanol de 1:6 e 1% em massa de KOH foram as condições ótimas para a preparação do biodiesel com esta metodologia.

Shieh et al. estudaram um processo ambientalmente correto para a esterificação de ácidos carboxílicos com dimetilcarbonato (DMC) empregando uma estratégia combinada pelo uso de 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU) como catalisador (meio químico) e micro-ondas como fonte de energia (meio físico) para acelerar o processo⁵⁰. Um reator de micro-ondas comercial de fluxo contínuo, modelo Milestone ETHOS-CFR, capaz de processar 100 g de amostra foi utilizado. Num procedimento típico, uma solução contendo um ácido carboxílico (5 g), DBU (1 equivalente), DMC (50 mL) e CH₃CN (50 mL) foram circulados por uma bomba através do reator pré-aquecido por radiação de micro-ondas a 160 °C e 20 bar de pressão. Sob estas condições, a velocidade da esterificação pode ser acelerada aproximadamente em 80 %.

Radiação de micro-ondas emitida na frequência de 5,8 GHz em um novo equipamento fabricado foi proposto para a realização de sínteses orgânicas por Horikoshi et al. O comportamento da temperatura (taxas de aumento e superaquecimento) e parâmetros dielétricos foram reportados para a água e outros 22 solventes orgânicos

comuns. Para comparação, as propriedades dos solventes também foram examinadas usando a radiação de micro-ondas na frequência mais comum, 2,45 GHz, sob condições idênticas às usadas para 5,8 GHz (**Tabela 5**)⁵¹.

Reações da hexacloroacetona com nucleófilos de nitrogênio, enxofre e oxigênio foram estudadas sob o efeito de ultra-som e micro-ondas⁴¹. Os experimentos realizados na frequência de 2,45 GHz foram efetivados utilizando-se um forno doméstico adaptado ou um aplicador monomodo em guia de onda. O sistema foi calibrado por calorimetria⁵⁰ (92 % de eficiência). A energia na faixa das micro-ondas foi mais eficiente que o aquecimento convencional. O efeito das micro-ondas na reatividade química é atribuído à existência de pontos com altos valores de pressão e temperatura, associados com a absorção de energia pelo meio, devido à sua permissividade dielétrica.

Tabela 5: Taxas de aumento de temperatura, razão das taxas, pontos de ebulição, tempo para alcançar o ponto de ebulição e diferenças entre a temperatura de superaquecimento e o ponto de ebulição para 23 solventes comuns sob condições sem agitação⁵¹.

Taxas de aumento de temperatura em 3 min (°C/min)						Tempo para alcançar o ponto de ebulição (min)		Diferença entre a temperatura de superaquecimento ^a e ponto de ebulição °C	
Solvente	5,8 GHz	2,45 GHz	Razão 5,8/2,45 GHz	Natureza do solvente	Ponto de ebulição (°C)	5,8 GHz	2,45 GHz	5,8 GHz	2,45 GHz
N-pentano	2,65	0,10	26,46	apolar	36	3,2	> 30	11(10)	- (30)
Dietil éter	18,09 ^b	1,81 ^b	10,01 ^b	apolar	35	0,6	4,2	5 (5)	5 (14)
Diclorometano	24,16 ^b	3,28 ^b	7,37 ^b	apolar	40	0,6	> 30	22 (2)	- (30)
Ciclohexano	3,53	0,52	6,80	apolar	81	18,5	> 30	5 (27)	- (30)
Benzeno	3,29	0,54	6,13	apolar	80	19,4	> 30	8 (28)	- (30)
Trietilamina	11,44	1,92	5,95	apolar	90	9,2	> 30	8 (9)	- (30)
Hexano	2,66	0,47	5,63	apolar	69	26,3	> 30	1 (28)	- (30)
THF	15,80	4,76	3,32	apolar	66	2,7	12,5	22 (95)	2 (20)
Acetato de etila	18,90	7,66	2,47	apolar	77	2,9	> 30	26 (7,8)	- (30)
Xileno	8,91	4,18	2,13	apolar	139	> 30	> 30	1 (66)	- (66)
Tolueno	6,96	4,35	1,60	apolar	111	27,3	> 30	3 (30)	- (30)
Piridina	17,21	11,35	1,52	aprótico/polar	115	6,3	> 30	7 (7)	- (30)
Ácido acético	16,83	11,26	1,49	prótico/polar	101	5,3	8,6	29 (9)	25 (20)
Acetona	16,13	11,57	1,39	aprótico/polar	57	1,8	2,4	22 (5)	15 (5)
Água	8,46	7,15	1,18	prótico/polar	100	15,1	15,9	- (30)	2 (17)
Anidrido acético	14,57	12,60	1,16	aprótico/polar	140	10,0	20,4	18 (15)	2 (25)
DMSO	14,05	12,45	1,13	aprótico/polar	189	19,8	25,0	13 (27)	2 (30)
2-Propanol	15,77	15,50	1,02	prótico/polar	82	4,2	4,0	10 (6)	15 (6)
DMF	14,82	15,07	0,98	aprótico/polar	153	13,8	20,2	24 (25)	10 (25)
Metanol	13,82	14,83	0,93	prótico/polar	65	3,2	2,7	15 (6)	24 (8)
Etilenoglicol	11,26	12,20	0,92	prótico/polar	198	> 30	> 30	2 (39)	- (39)
Etanol	15,16	16,45	0,92	prótico/polar	78	4,2	3,3	19 (8)	20 (5)
1-Propanol	14,48	16,30	0,89	prótico/polar	97	5,3	4,8	20 (10)	20 (10)

^a A temperatura de superaquecimento é dada pelo ponto de ebulição na coluna 6 mais o valor dado na coluna 9 ou 10. ^b Depois de 1 min de radiação de micro-ondas. A natureza polar ou apolar dos solventes está baseada em dados reportados em McCLELLAN, A. L. Tables of experimental dipole moments; Rahara Enterprises: California, 1989, Vol. 3.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

- ✓ Agitador mecânico Ika-Werk;
- ✓ Agitador magnético com aquecimento Fisatom;
- ✓ Balança semianalítica Gehaka;
- ✓ Banho termostatzado Dist;
- ✓ Bomba de vácuo J/B;
- ✓ Capela de exaustão Quimis;
- ✓ Centrífuga Heraeus
- ✓ Comando Lógico Programável interligado em microcomputador;
- ✓ Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massa Shimadzu QP5050A;
- ✓ Espectrômetro Varian-Mercury 300 MHz;
- ✓ Evaporador rotatório Yamato;
- ✓ Reator de micro-ondas monomodo (2,45 GHz);
- ✓ Termômetro digital;
- ✓ Sensor de micro-ondas;
- ✓ Soprador térmico HL 1200;

3.2 MATERIAIS

Bastão de vidro	Barra magnética
Cronômetro	Etiquetas
Fitas de ph	Funil de vidro
Pipetas de 2, 10 e 50 ml	Reator de teflon
Termômetro	Béqueres De 10, 50, 100 E 400 MI
Condensador tipo liebigh	Condensador de bola
Funil de decantação de 50 ml	Micropipeta automática 10 -1000 ml
Provetas de 10, 50, 100, 250 ml	Suporte universal
Vidro de relógio	

3.3 REAGENTES

Reagente	Marca	Lote
Acetato de etila P.A. - ACS	Dinâmica	31743
Acetona P.A. - ACS.	Qhemis	31673
Ácido acético glacial P.A.	Control	98IS0887
Ácido sulfúrico A.C.S.	Spectrum	SG2069R
Alumina acídica	Merck	8602268
Bicarbonato de sódio P.A. - ACS	Quimex	30986
Carbonato de potássio P.A. - ACS	Cinética Química	5046
Carbonato de sódio P.A. - ACS	Control	98IS0504
Clorofórmio P.A.	Quimex	32244
Carbonato de dietila 99%	Aldrich	S37361-058
Sulfato de dietila	Fluka	
Dimetilsulfóxido P.A.	Shynth	39187
Etanol absoluto	Tedia	601207
Glicerina bidestilada	Proquimios	05/0792
Glicerina P.A.	Nuclear	6081193
Hexano P.A.	Dinâmica	31679
Hidróxido de sódio P.A.	Quimex	31202
Iodeto de metila 99%	Sigma-Aldrich	S45639-507
Metanol HPLC	Tedia	512015R
Óleo de milho refinado	Salada	506
Peneira molecular	Spectrum	TV0451R1
Resina de troca iônica PD 205	Purolite	
Sílica Gel 60 PF ₂₅₄	Merck	TA1498749
Sílica Gel 60 silanizada	Merck	181319508
Sílica Gel 60	Merck	TA1362885704
Sephadex lipophilic		LH20100
Sulfato de sódio P.A. - ACS	Shynth	78032
Uréia P.A. – ACS	F. Maia	34867

3.4 O SISTEMA REACIONAL

As reações foram realizadas em um aplicador de micro-ondas tipo monomodo normalizado WR 340, confeccionado em aço inox 304, cujas dimensões do guia são: 86,36 mm x 43,18 mm, possuindo um comprimento total de 519 mm referentes a três comprimentos de onda, para um comprimento de onda de 172,7 mm em 2,45 GHz e propagação no ar⁴¹ (Figura 3).

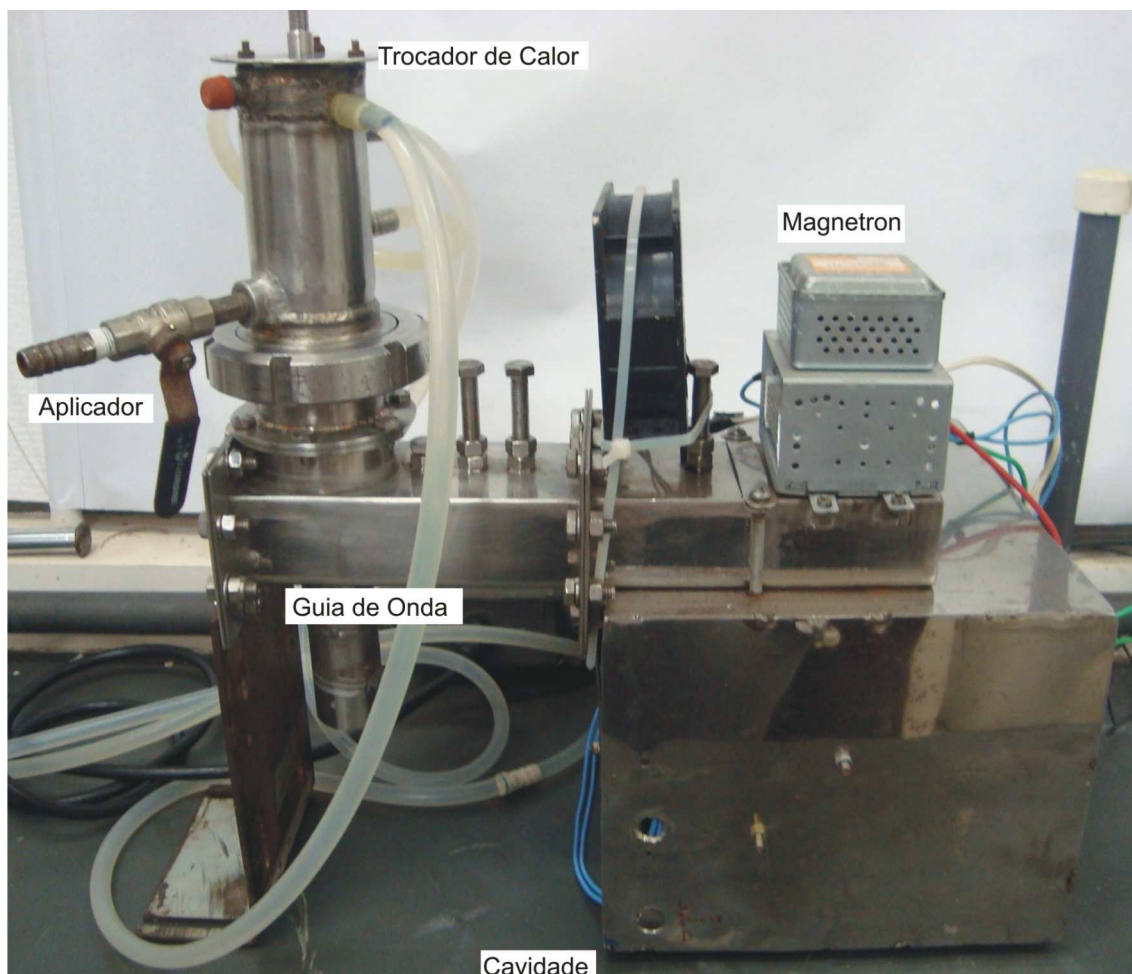


Figura 3: Cavidade monomodo composta de magnetron, aplicador, trocador de calor e guia de onda.

Numa extremidade do guia encontra-se o gerador de micro-ondas (magnetron) de 800 W, enquanto na outra está posicionado em uma região de máximo com relação ao componente elétrico da onda o aplicador, onde é introduzido o frasco reacional de teflon, com 4,5 cm de diâmetro interno, 10,0 cm de altura interna, 0,6 cm de parede, alça de manuseio, rosca para acoplamento com o trocador de calor e com capacidade

de 100 mL [Figura 4, (c)], onde ocorre a interação entre os reagentes com as micro-ondas.

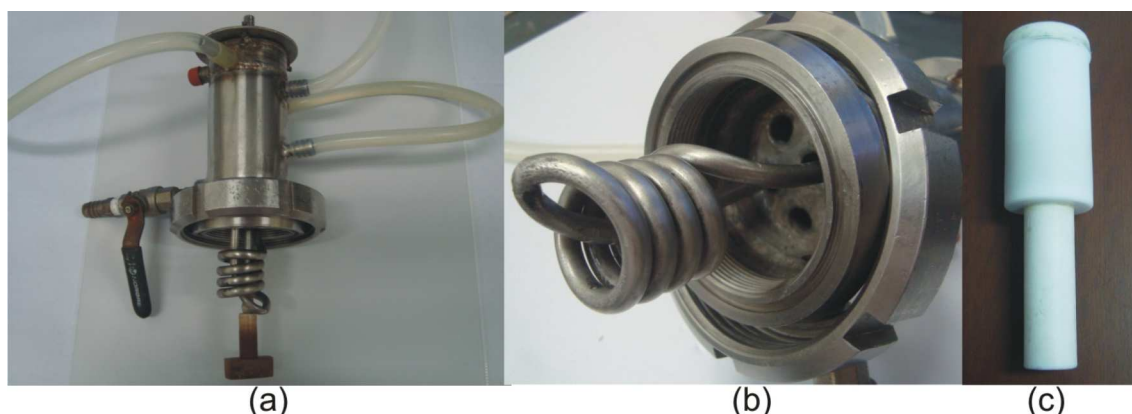


Figura 4: (a) Trocador de calor com a haste para agitação e mistura; (b) detalhes da serpentina; (c) reator de teflon de 100 mL.

O trocador de calor [Figura 4 (a)] usinado em inox é composto de duas secções para a troca de calor. Uma do tipo camisa ao redor de sete tubos em inox com diâmetro de 10 mm e a outra tipo serpentina construída em tubo de inox com 6 mm de diâmetro que é introduzida na câmara interna do reator de teflon após o acoplamento [Figura 4 (b)]. Possui no centro um eixo com 6 mm de diâmetro e 23,5 cm de altura, acoplado à um sistema de aletas de teflon para a agitação da mistura reacional situado no centro da serpentina e dos tubos de refrigeração. Possui ainda, rosca para acoplamento com o reator, registro de 1/4" em inox situado na interface do reator e do sistema de tubos de refrigeração, utilizado para inserção de sonda para medidas de temperatura ou agulha para injeção de reagentes tubos laterais para entrada e saída de água gelada do banho termostatzado, com passagem pela serpentina e pela camisa externa aos tubos de refrigeração.

3.4.1 EFICIÊNCIA DA ADAPTAÇÃO

O sistema reacional foi verificado quanto a sua eficiência de adaptação por calorimetria⁵². O método utiliza uma massa fixa de água que é submetida à irradiação de micro-ondas por um tempo determinado. Mede-se a temperatura inicial e final da água. A eficiência e o desgaste do filamento do magnetron são determinados pelo cálculo da potência segundo a **Equação 2**.

$$P = \frac{ma.C_p.(T - T_o)}{t} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

m_a : massa da água (40 g);

C_p : capacidade calorífica da água (4,18 kJ /mol);

T_o : temperatura inicial (°C);

T : temperatura final (°C);

t : tempo de exposição às micro-ondas em segundos (20 s);

3.4.2 COMANDO LÓGICO PROGRAMADO (CLP)

Em muitos dos experimentos realizados, independentemente do reagente utilizado para a transformação química da glicerina, além das variações relativas ao meio reacional, como: natureza e concentração do catalisador, natureza e quantidade do solvente, foram também realizadas variações nos tempos de irradiação e da agitação através de várias programações elaboradas em um CLP, controlado por um computador e conectado à cavidade reacional. Nestas programações foi definido o tempo de irradiação de micro-ondas em segundos, o tempo sem irradiação em segundos, que caracterizam um ciclo. Assim, foi possível a realização de experimentos com controle e modificação tanto do tempo de irradiação em cada ciclo, como o tempo total de irradiação alterando o número de ciclos em cada programação. Também, o tempo de agitação foi controlado vinculando-a com o acionamento da irradiação ou acionando o sistema de forma isolada para agitação durante o tempo todo da reação. Definiu-se uma simbologia para retratar os diferentes ciclos utilizados, por exemplo: (18":05") que significa 18 segundos com agitação e irradiação e 05 segundos sem irradiação, onde a mistura reacional fica sujeita apenas à agitação mecânica.

3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

O comportamento químico das reações foi acompanhado através de análises espectrométricas em um espectrômetro de massa Shimadzu QP5050A, acoplado à um cromatógrafo gasoso. Em virtude do número de parâmetros testados e diferentes

produtos obtidos foram desenvolvidos vários métodos cromatográficos descritos a seguir.

3.5.1 MÉTODO 1

Tipo de coluna: coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,32 μm de diâmetro interno e 0,25 μm de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura do forno = 140 $^{\circ}\text{C}$

Temperatura do vaporizador = 250 $^{\circ}\text{C}$

Temperatura do detector = 280 $^{\circ}\text{C}$

Fluxo inicial do gás de arraste = 1,0 mL/min (Hélio)

Pressão inicial = 16,4 KPa

Volume de injeção = 1 μL

Split = 150

Rampa de aquecimento da coluna = 140 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 210 $^{\circ}\text{C}$.

Rampa de pressão da coluna = 16,4 KPa, 3,4 KPa/min até 50 KPa

Faixa de massas registradas = 15 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica = 10 minutos

Tipo de ionização = impacto eletrônico

3.5.2 MÉTODO 2

Tipo de coluna: coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,32 μm de diâmetro interno e 0,25 μm de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura do forno = 150 $^{\circ}\text{C}$

Temperatura do vaporizador = 250 $^{\circ}\text{C}$

Temperatura do detector = 280 $^{\circ}\text{C}$

Fluxo inicial do gás de arraste = 1,0 mL/min (Hélio)

Pressão inicial = 16,4 KPa

Volume de injeção = 1 μL

Split = 100

Rampa de aquecimento da coluna = 150 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 170 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 210 $^{\circ}\text{C}$ (0,89 min).

Rampa de pressão da coluna = 16,4 KPa (1 min), 14 KPa/min até 28 KPa (1 min), 5 KPa/min até 50 KPa (0.89 min)

Faixa de massas registradas = 20 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica = 8 minutos

Tipo de ionização = impacto eletrônico

3.5.3 MÉTODO 3

Tipo de coluna: coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,32 µm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura do forno = 100 °C

Temperatura do vaporizador = 320 °C

Temperatura do detector = 300 °C

Fluxo inicial do gás de arraste = 1,2 mL/min (Hélio)

Pressão inicial = 16,4 KPa

Volume de injeção = 1 µL

Split = 100

Rampa de aquecimento da coluna = 100 °C (1,6 min), 10 °C/min até 120 °C (1,5 min), 40 °C/min até 200 °C (1 min), 30 °C/min até 260 °C.

Rampa de pressão da coluna = 16,4 KPa (1,4 min), 2 KPa/min até 21 KPa (1,2 min), 10 KPa/min até 41 KPa (1 min), 7,5 KPa/min até 56 KPa.

Faixa de massas registradas = 20 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica = 8 minutos

Tipo de ionização = impacto eletrônico

3.5.4 MÉTODO 4

Tipo de coluna: coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,32 µm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura do forno = 100 °C

Temperatura do vaporizador = 320 °C

Temperatura do detector = 300 °C

Fluxo inicial do gás de arraste = 1,2 mL/min (Hélio)

Pressão inicial = 16,4 KPa

Volume de injeção = 1 µL

Split = 100

Rampa de aquecimento da coluna = 100 °C (1,6 min), 10 °C/min até 120 °C (1,5 min), 40 °C/min até 200 °C (1 min), 30 °C/min até 240 °C (5 min), 30 °C/min até 260 °C (0,9 min).

Rampa de pressão da coluna = 16,4 KPa (1,4 min), 2 KPa/min até 21 KPa (1,2 min), 10 KPa/min até 41 KPa (1 min), 7,5 KPa/min até 52 KPa (5 min), 7,5 KPa/min até 56 KPa (0,9 min).

Faixa de massas registradas = 20 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica = 8 minutos

Tipo de ionização = impacto eletrônico

3.5.5 MÉTODO 5

Tipo de coluna: coluna capilar de 30 m de comprimento, 0,32 µm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura do forno = 100 °C

Temperatura do vaporizador = 320 °C

Temperatura do detector = 300 °C

Fluxo inicial do gás de arraste = 1,2 mL/min (Hélio)

Pressão inicial = 16,4 KPa

Volume de injeção = 1 µL

Split = 300

Rampa de aquecimento da coluna = 100 °C (1,6 min), 10 °C/min até 120 °C (1,5 min), 40 °C/min até 200 °C (1 min), 30 °C/min até 260 °C (1 min).

Rampa de pressão da coluna = 16,4 KPa (1,6 min), 2 KPa/min até 21 KPa (1,2 min), 10 KPa/min até 41 KPa (1 min), 7,5 KPa/min até 56 KPa.

Faixa de massas registradas = 20 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica = 10,10 minutos

Tipo de ionização = impacto eletrônico

3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian– Mercury 300 MHz, usando TMS como padrão interno, numa solução contendo 50 μL de amostra em 600 μL de solvente deuterado escolhido de acordo com a solubilidade dos compostos, a 25 $^{\circ}\text{C}$.

3.7 PURIFICAÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Muitos dos produtos das reações estudadas foram submetidos a processos cromatográficos em camada delgada analítica, preparativa e em coluna clássica. Onde foram empregadas várias fases estacionárias e móveis, como: sílica gel 60 PF₂₅₄, sílica gel 60, sílica gel 60 silanizada, alumina, terra *fuller*, celite 545, resina catiônica Purolite PD 205, sephadex LH-20100 e metanol/diclorometano (gradiente), hexano/diclorometano (gradiente), metanol/dietilamina (99:1), acetona, acetato de etila, clorofórmio, etanol, acetonitrila (puros e em diferentes proporções), respectivamente. Apenas os compostos 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**1**) e 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona (**6**) foram obtidos com pureza suficiente para realização de análises espectroscópicas.

3.8 REAÇÕES DE ACETALISAÇÃO COM PROPANONA

Transferiu-se a glicerina P.A. (20 mL; 274 mmol) para um béquer, acrescentou-se a acetona (30,2 mL; 410 mmol) razão molar glicerina/acetona 1:1,5, adicionou-se o H_2SO_4 concentrado variando-se a proporção em porcentagens de 0,5 %; 1 %; 1,5 % e 2% (v/v em relação ao volume total da mistura reacional) sob agitação magnética por cerca de 3 minutos. Em seguida a mistura reacional foi transferida para o reator de teflon e este introduzido na cavidade monomodo para então ser irradiado com micro-ondas, sob agitação mecânica de 280 rpm, pelo tempo estipulado de exposição direta com irradiação variando de 30, 60 e 120 minutos.

Após o tempo reacional as amostras foram neutralizadas com NaHCO_3 , secas com Na_2SO_4 , filtradas, levadas ao evaporador rotatório a 50 $^{\circ}\text{C}$ e pressão reduzida e então, os óleos assim obtidos foram destilados sob pressão reduzida.

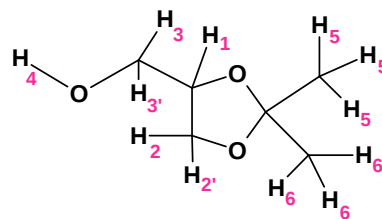
Os cromatogramas (Método 1) revelaram a presença de (**1**) como produto majoritário, cujo tempos de retenção e respectivos espectros de massa e RMN ^1H e ^{13}C são descritos abaixo.

4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**1**)

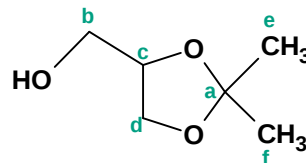
Tempo de Retenção (tr): 1,9 minutos

EM m/z (%)= 27 (11), 28 (8), 29 (22), 31 (21), 39 (11), 41 (19), 43 (100), 44 (8), 57, (37), 58 (6), 59 (23), 61 (22), 72 (15), 73 (8), 101 (26), 117 (34).

δ_{H} = 4,09 (m, H1, 4,00 (dd, H2, $J_{2,1}=6,5$ Hz), 3,74 (dd, H2', $J_{2',1}=6,3$ Hz), 3,64 e 3,58 (m, H3, H3'), 2,36 (t, H4, $J=5$ Hz).



δ_{C} = 110 (C_a), 76 (C_c), 66 (C_d), 63 (C_b), 27 (C_e), 25 (C_f).

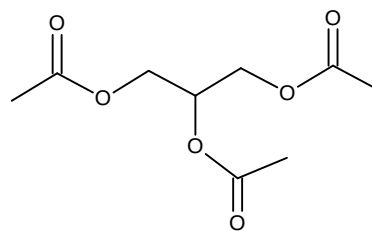
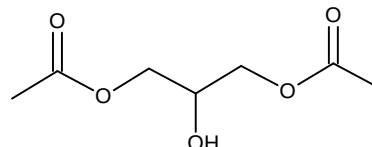
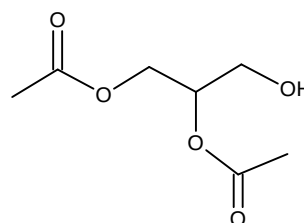
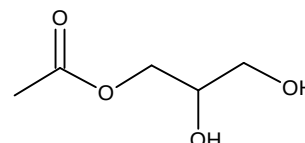


3.9 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO COM ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL

Transferiu-se ácido acético glacial (40 mL; 699 mmol) para um béquer, adicionou-se o H_2SO_4 em proporções que variaram de 0,5 %, 1 % e 2 % (v/v em relação ao volume total da mistura reacional) e em seguida a glicerina (12,5 mL; 171 mmol), razão molar glicerina/ácido acético 1:4, sob agitação magnética por cerca de 3 minutos. Transferiu-se a mistura reacional para o reator de teflon e este foi introduzido na cavidade monomodo para então ser irradiado com micro-ondas, sob agitação mecânica de 280 rpm, pelo tempo de exposição direta à irradiação variando de 30, 60 e 120 minutos.

Após o tempo reacional estipulado a mistura reacional foi neutralizada com NaHCO_3 , diluída em 100,0 mL de clorofórmio, filtrada para remoção do Na_2SO_4 precipitado e submetida a evaporação do solvente sob pressão reduzida num evaporador rotatório (50 $^{\circ}\text{C}$; 64 mmHg).

Os produtos obtidos (**2**), (**3**), (**4**) e (**5**) foram detectados por CG/EM (Método 2) cujos tempos de retenção e respectivos espectros de massa são descritos abaixo.

Triacetina (2)**Tempo de Retenção (t_r):** 4,5 minutos**EM m/z (%):** 28 (2), 29 (1), 43 (100), 44 (2), 61 (1), 73 (1), 74 (1), 86 (2), 103 (8), 117 (2), 116 (3), 145 (6).**1,3-diacetina (3)****Tempo de Retenção (t_r):** 5,7 minutos**EM m/z (%):** 29 (2), 31 (2), 43 (100), 44 (5), 61(2), 73 (1), 74 (4), 86 (1), 103 (15).**1,2-diacetina (4)****Tempo de Retenção (t_r):** 6,0 minutos**EM m/z (%):** 29 (2), 31 (2), 43 (100), 44 (3), 56 (2), 57 (1), 61 (2), 73 (2), 74 (1), 86 (1), 103 (8), 145 (1,17).**1-monoacetina (5)****Tempo de Retenção (t_r):** 6,2 minutos**EM m/z (%):** 29 (6), 31 (7), 43 (100), 44(11), 45 (3), 56 (1), 61 (10), 74 (10), 86 (2), 103 (9).**3.10 REAÇÕES DA GLICERINA COM CARBONATO DE DIETILA**

Foram realizados experimentos com glicerina e carbonato de dietila (DEC) em meio ácido e também em meio básico, com ou sem a adição de solvente, em sistema de irradiação direta e alternada, com agitação mecânica constante e alternada, variando-se a concentração e o tipo do catalisador, bem como o tempo de exposição as micro-ondas. O comportamento químico das reações foi acompanhado por CG/EM (Métodos 3 a 4).

3.10.1 EM MEIO ÁCIDO

Transferiu-se a glicerina para um béquer, adicionou-se o carbonato de dietila e em seguida o catalisador ácido, sob agitação magnética por cerca de três minutos, nas proporções sumarizadas na **Tabela 6**. Em alguns experimentos foi adicionado etanol. A mistura reacional foi transferida para o reator de teflon que foi acondicionado na cavidade monomodo e submetido à irradiação de micro-ondas com agitação mecânica de 280 rpm, em sistema de irradiação direta e agitação contínua, e também, em sistema de irradiação alternada em ciclos, programados para emitir e interromper a emissão, mantendo o sistema sob agitação mecânica durante os períodos sem irradiação. No final de cada experimento foi coletada uma amostra para injeção no CG/EM (Métodos 2 a 5).

Tabela 6: Condições estudadas nas reações da glicerina com carbonato de dietila em meio ácido induzidas por micro-ondas.

Glicerina (mL:mmol)	DEC (mL:mmol)	H ₂ SO ₄ (mL:mmol)	Al ₂ O ₃ (g:mmol)	Etanol (mL:mmol)	TI (min)	TT (min)
10,00:140 ^a	50,00:410	2,00:40,0	-----	20,00:340	60,0	60,0
10,00:140 ^a	58,00:480	0,68:12,0	-----	30,00:510	60,0	60,0
10,00:140 ^a	17,00:140	0,13:2,5	-----	22,30:380	70,0	70,0
10,00:140 ^b	17,00:140	0,50: 9,4	-----	25,00:430	49,2	68,3
05,00:70 ^b	30,00:250	0,37:6,8	-----	-----	49,2	68,3
05,00:70 ^c	30,00:250	-----	0,25: 2,50	-----	86,4	120,0

TI = Tempo de Irradiação; TT = Tempo Total;

^a Irradiação direta;

^b 288 ciclos (18":7");

^c 164 ciclos (18":7").

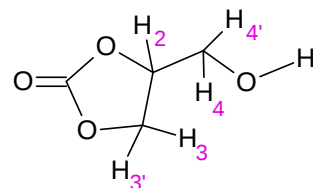
Os cromatogramas apresentaram 11 substâncias cujos tempos de retenção e espectros de massas foram os seguintes:

4-hidroxi metil-1,3-dioxolan-2-ona (6)

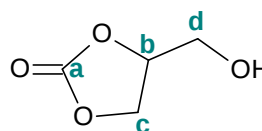
Tempo de Retenção (t_r): 2,8 minutos

EM m/z (%): 29 (46), 31 (63), 43 (82), 44 (100), 55 (04), 73 (0,8), 89 (0,04), 103 (0,28).

δ_H = 5,30 (dd, H₁, J_{1,4}= 4,5 Hz, J_{1,4'}= 3,7 Hz), 4,80-4,72 (m, H₂), 4,46 e 4,26 (dd, H₃ e H_{3'}, J_{3,3}= 8,0 Hz, J_{3,2}= 8,4 Hz, J_{3',2}= 6,0 Hz), 3,68-3,60 e 3,52-3,48 (m, H₄ e H_{4'}).



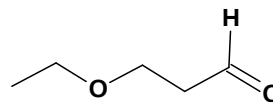
$\delta_c = 156 (C_a), 78 (C_b), 66 (C_c), 61 (C_d)$.



3-etoxi-propanal (7)

Tempo de Retenção (t_r): 1,5 minutos

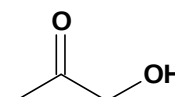
EM m/z (%): 29 (79), 31 (100), 45 (60), 58 (25), 74 (19).



α -hidroxiacetona (8)

Tempo de Retenção (t_r): 1,9 minutos

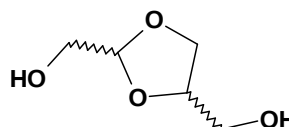
EM m/z (%): 29 (9), 31 (22), 43 (100).



2,4-dihidroximetil-1,3-dioxolano (9)

Tempo de Retenção (t_r): 3,9 minutos

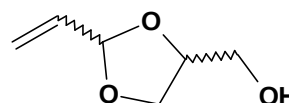
EM m/z (%): 29 (77), 31 (55), 41 (100), 44 (92), 57 (42),
85 (38), 102 (16).



2-etenil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano (10)

Tempo de Retenção (t_r): 6,1 minutos.

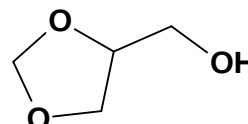
EM m/z (%): 29 (80,42), 31 (88, 03), 41 (100), 57 (17), 74
(16), 99 (45), 103 (19).



4-hidroximetil-1,3-dioxolano (11)

Tempo de Retenção (t_r): 6,4 minutos

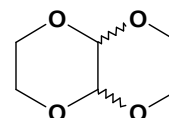
EM m/z (%): 29 (61), 31 (100), 43 (63), 44 (42), 57 (9), 59
(66), 61 (68), 89 (15).



2,3-dimetoxi-1,4-dioxolano (12)

Tempo de Retenção (t_r): 6,9 minutos

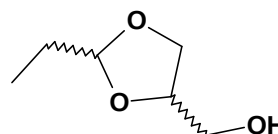
EM m/z (%): 29 (33), 31 (29), 43 (54), 61 (100),



2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano (13)

Tempo de Retenção (t_r): 7,1; 7,7 minutos.

EM m/z (%): 29 (65), 31 (5), 45 (28), 57 (100), 59 (61), 73
(9), 103 (72).



3.10.2 EM MEIO BÁSICO

Transferiu-se a glicerina hidratada ou seca em peneira molecular para um béquer, adicionou-se o DEC em seguida o catalisador básico, sob agitação magnética por cerca de três minutos, nas proporções apresentadas na **Tabela 7**. Em alguns experimentos foi adicionado etanol e ou DMSO. A mistura reacional foi transferida para o reator de teflon que foi acondicionado na cavidade monomodo e submetido à irradiação de micro-ondas com agitação mecânica de 280 rpm, em sistema de irradiação direta e agitação contínua, e também, em sistema de irradiação alternada em ciclos, programados para emitir e interromper a emissão, mantendo o sistema sob agitação mecânica durante os períodos sem irradiação. O comportamento das reações foi acompanhado por CG/EM (Métodos 2 a 4).

Os cromatogramas mostraram a presença de **(6)** como produto majoritário na maioria das reações, e em alguns casos, a formação de **(11)**.

Tabela 7: Condições reacionais dos experimentos com glicerina e carbonato de dietila em meio básico induzidos por micro-ondas.

Glicerina (mL:mmol)	DEC (mL:mmol)	K ₂ CO ₃ (g:mmol)	Etanol (mL:mmol)	DMSO (mL:mmol)	Ciclos	TI (min)	TT (min)	Análise no CG/EM
10,00:137	58,00:480	18,67:130	40,00:687	---	---	30,0	30,0	No final do experimento
10,00:137 ^A	58,00:480	---	40,00:687	---	---	145,0	145,0	A cada 10 minutos
05,00:068 ^B	24,20:200	---	25,00:429	---	---	90,0	90,0	A cada 30 minutos
05,00:068 ^C	30,00:248	---	20,00:343	---	---	60,0	60,0	No final do experimento
05,00:068 ^D	30,00:248	---	---	---	164 ^E	49,2	68,3	No final do experimento
03,20:137	13,00:107	0,41:02,96	---	---	360 ^F	48,0	120,0	No final do experimento
05,00:068	30,00:248	0,28:02,03	---	---	164 ^E	49,2	68,3	Aos 144 e 164 ciclos
05,00:068	30,00:248	0,29:02,09	---	---	164 ^E	49,2	68,3	No final do experimento
07,50:103	45,00:372	0,43:03,11	---	---	1950 ^G	162,5	346,7	Aos 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 950 e 1000 ciclos
07,50:103	45,00:372	4,50:32,56	60,00:1030	---	1150 ^G	95,8	249,2	A cada 50 ciclos
07,50:103	45,00:372	1,02:07,38	30,00:515	---	1600 ^G	133,0	346,6	A cada 250 ciclos
07,50:103	45,00:372	1,02:07,38	---	---	252 ^G	21,0	54,6	No final do experimento
07,50:103 ^H	45,00:372	---	---	---	1534 ^G	127,8	332,4	Aos 34 ciclos, 284, 534, 1034 e 1534
07,50:103 ^I	45,00:372	0,30:02,17	---	---	2000 ^G	166,5	433,3	Aos 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ciclos
07,50:103 ^J	30,00:248	0,15:01,08	---	---	1000 ^G	83,3	216,7	Aos 500 e 1000 ciclos
07,50:103	45,00:372	0,45:03,25	---	---	1000 ^G	83,3	216,7	No final do experimento
07,50:103 ^K	45,00:372	0,45:03,25	---	---	35 ^G	2,92	07,6	No final do experimento
07,50:103	45,00:372	0,45:03,25	---	10,00:140	1586 ^L	415,3	10,65	Aos 250, 500, 1000, 1215, 1330, 1402, 1474, 1546, 1586, ciclos
07,50:103	45,00:372	0,45:03,25	---	30,00:420	204 ^M	142,8	170,0	Aos 72, 144, 174 e 204 ciclos
07,50:103	45,00:372	0,45:03,25	40,00:687	---	216 ^M	151,2	180,0	Aos 72, 144 e 216 ciclos

TI= Tempo de Irradiação; TT= Tempo Total;

^A 16,04 g (150 mmol) de Na₂CO₃;

^B 2,73g (68 mol) de NaOH;

^C 7,00 g (68 mmol) de Al₂O₃;

^D 0,21g (2 mmol) de Al₂O₃;

^E (18":7");

^F (8":12");

^G (5":8");

^H 0,32 g (3 mmol) de Na₂CO₃;

^I 20 mL (165 mmol) inicial, adição de 10 mL (83 mmol) aos 500 ciclos e mais 15 mL (124 mmol) aos 1000 ciclos;

^J 20 mL (165 mmol) inicial, adição de 10 mL (83 mmol) aos 500 ciclos;

^K Com agitação contínua;

^L 1000 ciclos (5":8") + 215 (10":7") + 115 (20":12") + 216 (42":8") + 40 (80":10").

^M (42":8");

3.11 REAÇÕES DA GLICERINA COM IODETO DE METILA

Foram realizados experimentos com glicerina e iodeto de metila (CH_3I) em meio ácido e também em meio básico, com e sem a adição de solvente, em sistema de irradiação direta e alternada com agitação mecânica, variando-se a concentração do catalisador, bem como o tempo de exposição as micro-ondas. O comportamento das reações foi acompanhado por espectrometria de massa (Métodos 3 e 4).

3.11.1 EM MEIO ÁCIDO

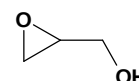
Em meio ácido a reação foi realizada com glicerina (10 mL; 137 mmol), CH_3I (30 mL, 481 mmol) etanol (28 mL; 479 mmol) como solvente e H_2SO_4 concentrado (0,4 mL; 7,50 mmol) misturados em um béquer com agitação magnética. A mistura reacional foi transferida para o reator de teflon e acondicionada na cavidade monomodo, submetido à irradiação de micro-ondas e agitação mecânica de 280 rpm em sistema de irradiação direta por 60 minutos.

Os cromatogramas revelaram a presença de 2 produtos cujos tempos de retenção e respectivos espectros de massa são descritos abaixo.

2-hidroximetil oxirano (14)

Tempo de Retenção (t_r): 2,8 minutos

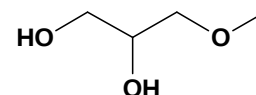
EM m/z (%): 27 (24), 28 (16), 31 (65), 42 (10), 43 (88), 44 (100).



3-metóxi-1,2-propanodiol (15)

Tempo de Retenção (t_r): 6,2 minutos

EM m/z (%): 31 (37), 43 (57), 44 (37), 45 (100), 61 (18), 75 (24), 88 (2), 99 (70).



3.11.2 EM MEIO BÁSICO

Para as reações em meio básico transferiu-se glicerina (7,5 mL; 103 mmol) para um béquer, adicionou-se CH_3I (25,3 mL; 407 mmol) em seguida dimetilsulfóxido (22 mL; 309 mmol) como solvente. Essa mistura reacional foi seca com Na_2SO_4 anidro, filtrada, e

sob agitação magnética foi adicionado K_2CO_3 (0,45 g; 3,21 mmol). A mistura reacional foi transferida para o reator de teflon e este acondicionado na cavidade monomodo, submetido à irradiação de micro-ondas e agitação mecânica de 280 rpm em sistema de irradiação programado para emitir por 42 segundos seguidos de 8 segundos sem emissão, durante 36 ciclos. O comportamento químico das reações foi acompanhado por CG/EM (Método 3).

Os cromatogramas revelaram a presença de 6 produtos cujos tempos de retenção e respectivos espectros de massa são descritos a seguir.

Dimetilsulfeto

Tempo de Retenção (t_r): 1,1 minutos

EM m/z (%): 15 (14), 27 (31), 35 (53), 45 (58), 46 (49), 47 (100), 61 (39), 62 (99).

Metanol

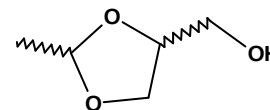
Tempo de Retenção (t_r): 1,2 minutos

EM m/z (%): 15 (49), 29 (68), 31 (100), 32 (84).

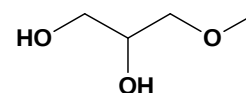
4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano (16)

Tempo de Retenção (t_r): 6,7 minutos

EM m/z (%): 29 (62), 31 (88), 43 (100), 44 (18), 45 (44), 57 (52).



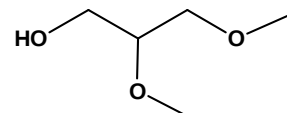
3-metóxi-1,2- propanodiol (15)



2,3-dimetóxi-1-propanol (17)

Tempo de Retenção (t_r): 8,5 minutos

EM m/z (%): 31 (52), 43 (79), 45 (92), 58 (40), 75 (100).



3.12 REAÇÕES DA GLICERINA COM SULFATO DE DIETILA

Realizaram-se experimentos com glicerina e sulfato de dietila (DES) em meio ácido e também em meio básico, com ou sem a adição de solvente, em sistema de irradiação direta e alternada com agitação mecânica, variando-se a concentração do

catalisador, bem como o tempo de exposição as micro-ondas. O comportamento das reações foi acompanhado por espectrometria de massa (Métodos 3, 4 e 5).

3.12.1 EM MEIO ÁCIDO

Adicionou-se glicerina seca em peneira molecular (3 mL; 41 mmol), DES (19 mL; 145 mmol), H₂SO₄ concentrado (0,146 mL; 2,74 mmol) e etanol como solvente (15 mL; 257 mmol) em um béquer, sob agitação magnética, transferiu-se a mistura reacional para o reator de teflon e acondicionados na cavidade monomodo onde permaneceram sob irradiação de micro-ondas por 34 minutos.

3.12.2 EM MEIO BÁSICO

Transferiu-se glicerina (0,75 mL; 10,20 mmol), em seguida DES (8,06 mL; 61,30 mmol) e por último o K₂CO₃ (0,045 g; 0,32 mmol) para um béquer sob agitação magnética por alguns minutos. A mistura reacional foi transferida para o reator de teflon e este acondicionado na cavidade monomodo, submetido à irradiação de micro-ondas e agitação mecânica de 280 rpm em sistema de irradiação programado para emitir por 15 segundos e 5 segundos sem emissão, durante 5 ciclos.

Os cromatogramas revelaram a presença de 5 produtos cujos tempos de retenção e respectivos espectros de massa são descritos a seguir.

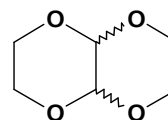
Éter etílico

Tempo de Retenção (t_r): 1,04 minutos.

EM m/z (%): 29 (57), 31 (100), 41 (16), 43 (11), 44 (22), 45 (47), 59 (51), 74 (36).

2,3-dimetóxi-1,4-dioxano (**12**)

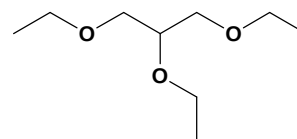
Tempo de Retenção (t_r): 1,9 minutos.



1,2,3-trietoxi-propano (18)

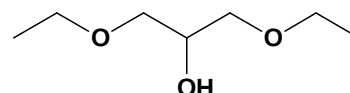
Tempo de Retenção (t_r): 2,9 minutos.

EM m/z (%): 29 (37), 31 (36), 45 (26), 59 (13), 61 (100),
73 (35), 86 (18), 89 (18).

**1,3-dietóxi-2-propanol (19)**

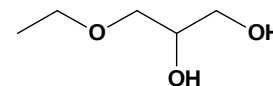
Tempo de Retenção (t_r): 3,6 minutos.

EM m/z (%): 29 (52), 31 (80), 43 (27), 59 (71), 61 (100),
86 (23), 89 (15).

**3-etóxi-1,2-propanodiol (20)**

Tempo de Retenção (t_r): 4,3 minutos.

EM m/z (%): 29 (31), 31 (29), 43 (28), 61 (100), 73 (11),
89 (14).

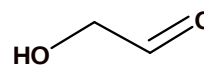
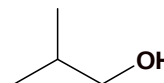
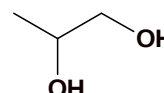
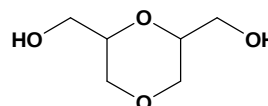
**3.13 REAÇÕES DA GLICERINA COM ACETILENO****3.13.1 EM MEIO ÁCIDO**

Transferiu-se para o reator de teflon a glicerina (20 mL; 273,83 mmol) e o H₂SO₄ concentrado (1 mL; 18,76 mmol) em seguida o acetileno (borbulhamento com fluxo de 5 L/min) no reator de teflon inserido na cavidade monomodo onde permaneceram sob irradiação de micro-ondas por 22 ciclos 20'':05''.

3.13.1 EM MEIO BÁSICO

Adicionou-se a glicerina (22,5 mL; 308,06 mmol) o K₂CO₃ (1,25 g; 9,044 mmol) e acetileno no reator de teflon (borbulhamento com fluxo de 5 L/min) inserido na cavidade monomodo onde permaneceram sob irradiação de micro-ondas por 106 ciclos 20'':05''.

O comportamento das reações foi acompanhado por CG/EM (Método 4). Os cromatogramas revelaram a presença de 7 produtos cujos tempos de retenção e respectivos espectros de massa são descritos a seguir.

Hidroxi-acetaldeído (21)**Tempo de Retenção (t_r):** 1,5 minutos.**EM m/z (%):** 18 (100), 31 (32), 42 (5), 59 (4).**2-metil-1-propanol (22)****Tempo de Retenção (t_r):** 1,7 minutos.**EM m/z (%):** 31 (54), 33 (75), 43 (100), 57 (4), 74 (6).**1,2-propanodiol (23)****Tempo de Retenção (t_r):** 6,4 minutos.**EM m/z (%):** 29 (17), 31 (17), 43 (18), 45 (100), 61 (5).**2,6-dihidroximetil-1,4-dioxano (24)****Tempo de Retenção (t_r):** 11,8, 11,9, 12,1 e 12,4 minutos.**EM m/z (%):** 29 (34), 31 (44), 43 (28), 57 (100), 73 (15), 87 (4), 99 (2), 117 (23).**3.14 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E CARBONATO DE GLICERINA EM UMA ÚNICA ETAPA**

A um béquer contendo óleo de milho refinado (52 mL; 54,06 mmol), adicionou-se etanol (19 mL; 326,30 mmol; razão molar etanol/óleo de 6:1) e K_2CO_3 (6,14g; 43,42 mmol) sob agitação magnética por 3 minutos. Verteu-se a mistura para o reator de teflon e este, acondicionado na cavidade monomodo, foi submetido a irradiação de micro-ondas, em sistema programado de emissão por 18 segundos, interrupção por 7 segundos e agitação mecânica de 280 rpm alternada com a irradiação por 288 ciclos. A reação de transesterificação foi acompanhada por espectroscopia de RMN de 1H , e quando a conversão atingiu 90 %, adicionou-se DEC (40 mL; 330,50 mmol) à mistura reacional, permanecendo por neste sistema de emissão por 576 ciclos. A programação foi mudada para 42 segundos de emissão e interrupção por 8 segundos por mais 288 ciclos. Em seguida, a mistura reacional foi levada ao evaporador rotatório, neutralizada, lavada com água acidificada (pH 4,0), centrifugada e analisada novamente por RMN de 1H e espectrometria de massa (Método 5).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 O SISTEMA REACIONAL

O sistema reacional desenvolvido é composto basicamente de um reator de teflon acoplado em um trocador de calor, adaptado em um guia monomodo WR 340 através de um flange tipo DIN, usinados em inox e teflon cujas dimensões foram determinadas pelo volume útil do reator. As conexões entre os guias e os flanges foram realizadas através de parafusos em inox com 8 mm de diâmetro e em todos os casos as usinagens foram verificadas quanto à minimização dos vazamentos de micro-ondas. O trocador de calor foi desenvolvido com um sistema duplo de refrigeração para aumentar a eficiência da condensação dos reagentes e a manutenção dos mesmos na secção útil do reator quanto à irradiação (**Figura 5**).

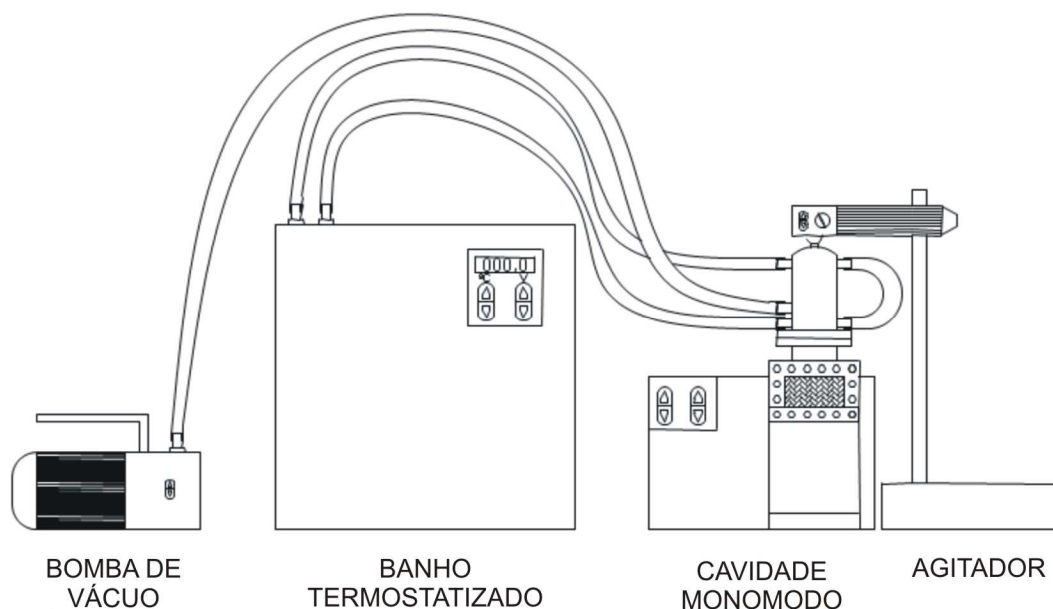


Figura 5: Sistema de micro-ondas utilizado na realização dos experimentos, composto de bomba, banho, cavidade monomodo e agitador.

Para homogeneizar os experimentos determinou-se de forma indireta a potência e a eficiência da cavidade monomodo de micro-ondas para cada classe de reações por meio de calibração calorimétrica, utilizando a equação 2⁵², cujos resultados estão apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 8: Resultados da determinação da potência e eficiência do reator de micro-ondas por calorimetria.

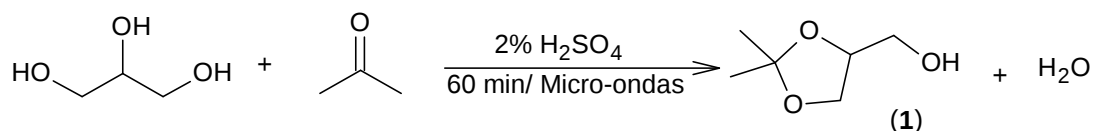
T Inicial (°C)	T Final (°C)	Potência Teórica (W)	Potência Obtida (W)	Eficiência (%)
14	71	800	477	60
11	67	800	469	59
15	72	800	477	60
14	68	800	452	57
12	66	800	452	57
13	70	800	477	60
16	73	800	477	60
10	66	800	469	59
15	72	800	477	60

O valor de potência obtido experimentalmente foi inferior ao esperado, uma vez que o magnetron utilizado tinha indicação de 800 W e esperava-se uma eficiência maior. Essa discrepância pode ser devida a diversos fatores, um dos quais, pode ser a perda de energia quando o recipiente é retirado da cavidade para obtenção da temperatura final. No entanto, julgamos que isso não justifica uma perda de 40%. Além disso, há uma perda de energia da água quando aquecida para o reator de teflon e para a carcaça de inox, fatos observados, mas que não foi possível determinar a quantidade de energia perdida, porém certamente a eficiência da adaptação das micro-ondas no sistema reacional é bem maior do que aquela obtida pela medida da temperatura inicial e final da água.

Outros aspectos importantes que refletem na eficiência da cavidade são o volume e a geometria do frasco, cruciais para proporcionar um aquecimento uniforme e reprodutível. Para alcançar a melhor reprodutibilidade do aquecimento, as reações devem ser realizadas em frascos e cavidades cuidadosamente desenhados e adaptados para cada finalidade.

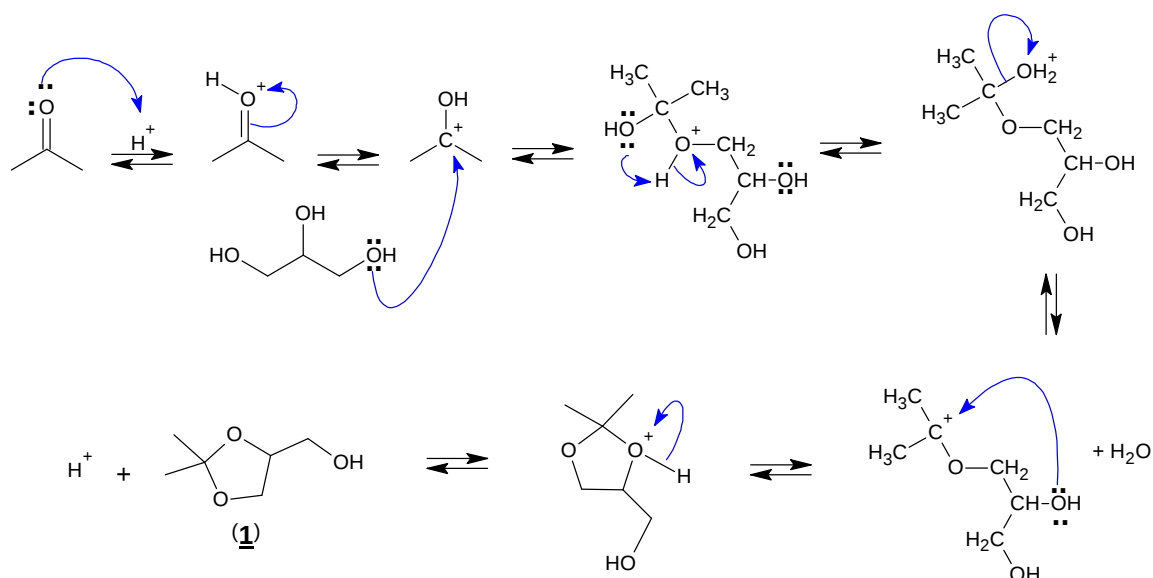
4.2 REAÇÕES DE ACETALISAÇÃO DA GLICERINA COM PROPANONA

Um dos modelos experimentais de transformação da glicerina foi o estudo de sua acetalisação com propanona, razão molar glicerina/acetona de 1:1,5, em meio ácido com diferentes concentrações e sob radiação de micro-ondas como fonte indutora. As reações formaram como produto majoritário o composto 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**1**), também chamado de *solketal*, conforme o **Esquema 15**.



Esquema 15: Reação entre glicerina e propanona em meio ácido sob radiação de micro-ondas para obtenção de **(1)**.

Um mecanismo possível para a formação de **(1)** (**Esquema 16**) sugere um efeito catalítico do ácido através da protonação do oxigênio carbonílico da propanona com a intensificação da carga positiva em seu carbono, ataque nucleofílico da hidroxila da glicerina com subsequente eliminação de água e ciclização intramolecular para a formação preferencial do anel 1,3-dioxolano com 5 membros, mais favorecido entropicamente.



Esquema 16: Proposta de mecanismo para a formação de **(1)**.

Após purificação por destilação a pressão reduzida a estrutura de **(1)** foi determinada pela análise dos espectros de massa e RMN de ^1H e de ^{13}C da amostra purificada. O produto **(1)** aparece no cromatograma (**Figura 6**) no tempo de retenção de aproximadamente 6,6 minutos (pico 2), a água em 1,5 minutos (pico 1) e a glicerina que não reagiu em 10,3 minutos (pico 3). No espectro de massa (**Figura 7**), foram observados como principais fragmentos os picos de m/z 29, 43 (pico base), 57, 72, 101, 117.

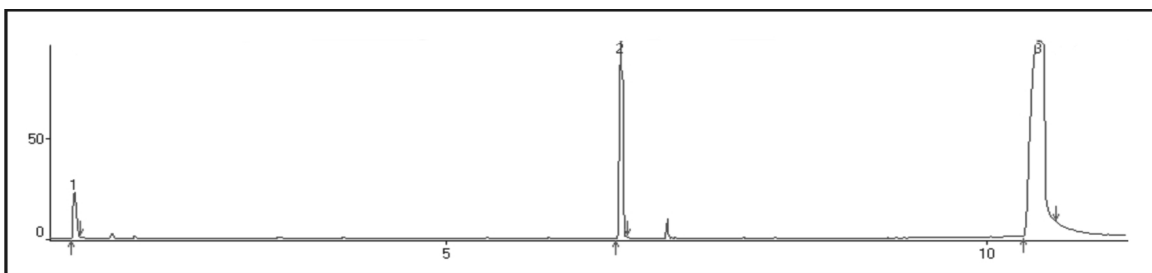


Figura 6: Cromatograma típico dos produtos da reação de acetalisação da glicerina com propanona.

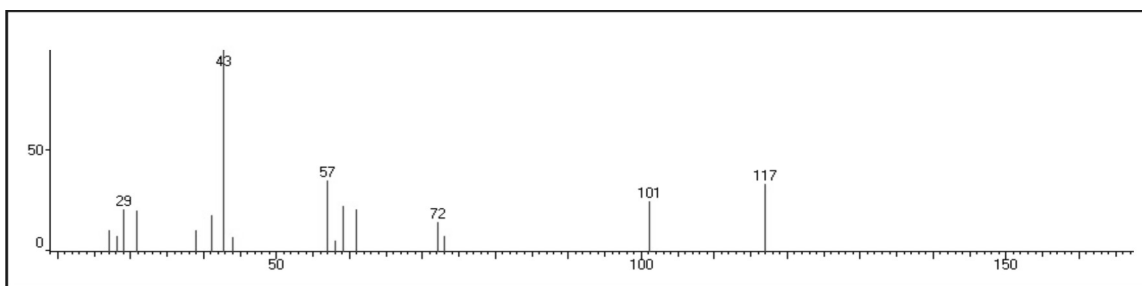
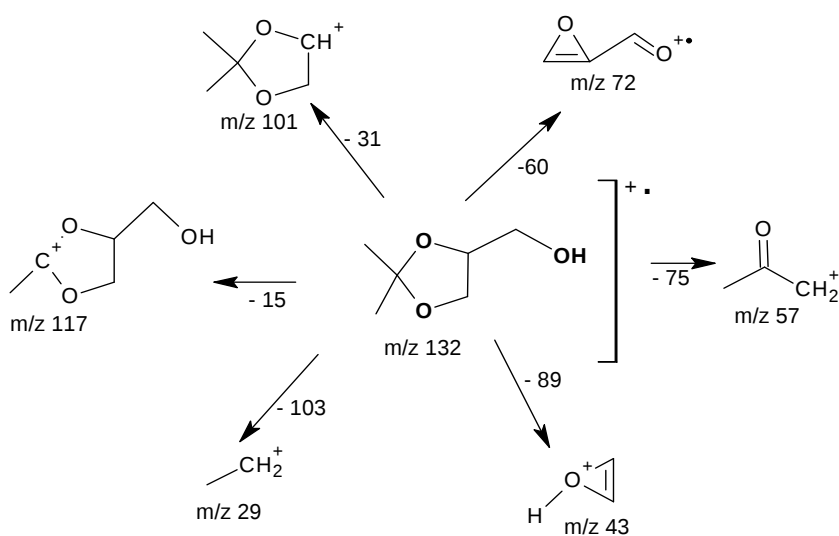


Figura 7: Espectro de massa de **(1)**.

Uma proposta de fragmentação para **(1)** é apresentada no **Esquema 17**, onde é observada a formação de fragmentos tipo epóxido (pico base 43), alcenos, HCO, etc., típicos em estruturas com grupos funcionais álcool e derivados do 1,3-dioxolano.



Esquema 17: Fragmentação proposta para a molécula de **(1)**.

A análise dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , apresentados respectivamente nas **Figuras 8 e 10**, comprovam a estrutura de (**1**) como produto da reação de glicerina com acetona sob indução de micro-ondas.

Observa-se no espectro de ^1H o hidrogênio metínico H_1 em $\delta = 4,09$ ppm, desblindado por um oxigênio em α e dois em β , ressona como um multipletos oriundo dos acoplamentos com H_2 , H_2' , H_3 e H_3' . Os hidrogênios metilênicos H_2 e H_2' em $\delta = 4,00$ e $3,74$ ppm, desblindados pelos oxigênios em α , β , γ e α , β , δ , respectivamente, ressonam como duplo dupletos, oriundos dos acoplamentos geminais e com H_1 , $J_{2,1} = 6,6$ Hz e $J_{2',1} = 8,4$ Hz. Os hidrogênios metilênicos H_3 e H_3' em $\delta = 3,64$ e $3,58$ ppm, menos desblindados pelos oxigênios em α , γ e δ , ressonam como multipletos, oriundos dos acoplamentos geminais, com H_1 e com H_4 . O hidrogênio H_4 de álcool em $\delta = 2,36$ ppm, ressona como um duplo dupletos devido aos acoplamentos com H_3 , H_3' , porém, com sobreposição das linhas centrais, aparenta ser um triplo com $J = 5$ Hz.

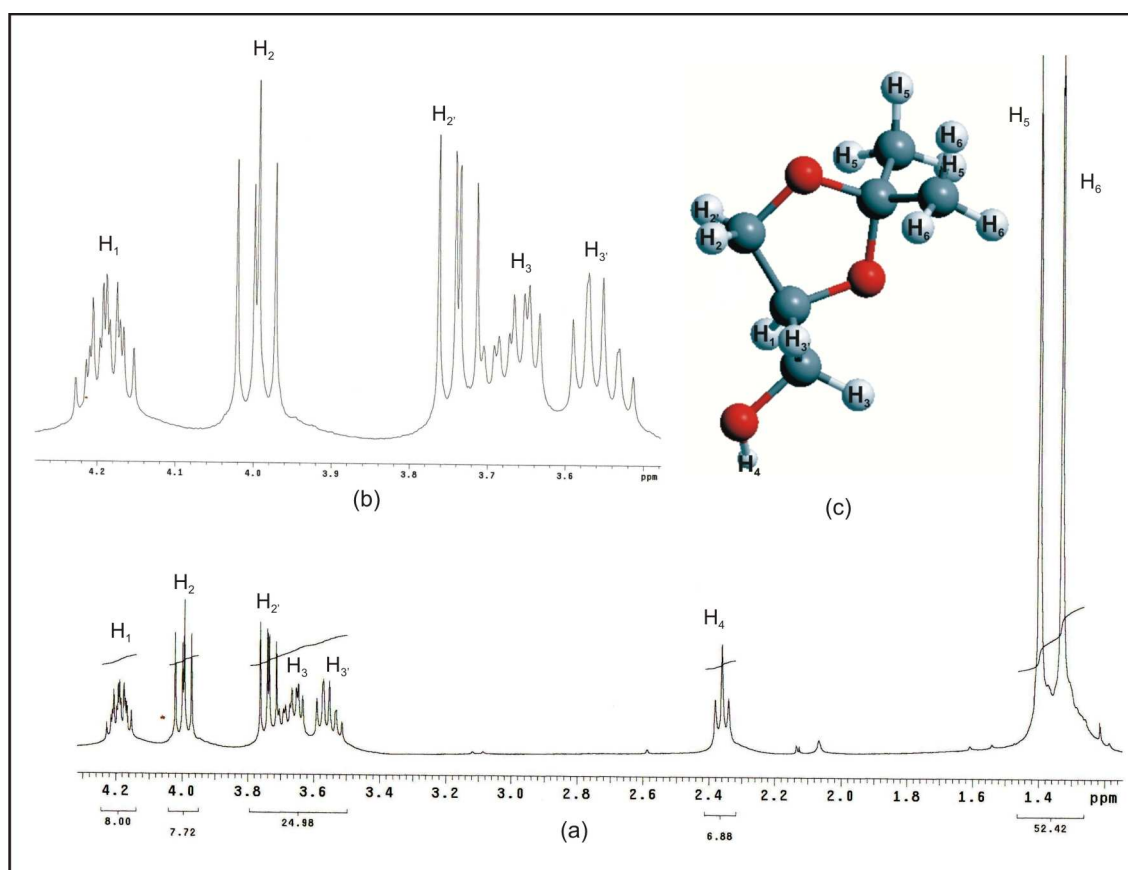


Figura 8: (a) Espectro de RMN de ^1H de (**1**), (b) área expandida do espectro de 3,4 a 4,2 ppm, (c) estrutura de (**1**) com designações de cada tipo de hidrogênio, (300 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$).

As atribuições para os deslocamentos de H_2 e $H_{2'}$ foram realizadas através da determinação dos seus ângulos diedros com H_1 , utilizando as respectivas constantes de acoplamento de acordo com o gráfico obtido segundo equações de Karplus⁵³, corroboradas com a otimização da estrutura de (**1**) realizada pelo método semi-empírico PM6 (**Figura 9**). Segundo Karplus, os ângulos diedros formados entre $H_{2'}$ e H_1 de 5° e entre H_2 e H_1 de 150° sugerem que aquele mais próximo de zero deve possuir maior valor de constante de acoplamento, e de fato isso foi observado no espectro de RMN de 1H , pois o sinal em 3,74 ppm possui $J=8,4$ Hz. Dessa forma, o sinal em 3,74 ppm foi atribuído ao hidrogênio $H_{2'}$ e o sinal em 4,00 ppm com $J = 6,6$ Hz atribuído ao H_2 .

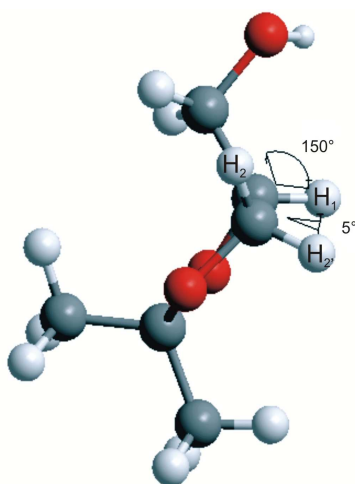


Figura 9: Estrutura otimizada de (**1**) com o método PM6 mostrando os ângulos diedros de 150° entre H_2 e H_1 e 5° entre $H_{2'}$ e H_1 .

No espectro de ^{13}C , observa-se o carbono quaternário, C_a , em $\delta= 110$ ppm, desblindado pelos efeitos de dois átomos de oxigênio em α ; em $\delta= 76$ ppm o carbono terciário, C_c , com um oxigênio em α e dois em β ; em $\delta= 66$ ppm o carbono metilênico do dioxolano, C_d ; em $\delta= 63$ ppm o carbono metilênico de álcool, C_b , e por último em $\delta= 27$ ppm e 25 ppm os carbonos primários dos grupos metila, C_e e C_f . Os sinais em $\delta= 77$ ppm são do solvente $CDCl_3$.

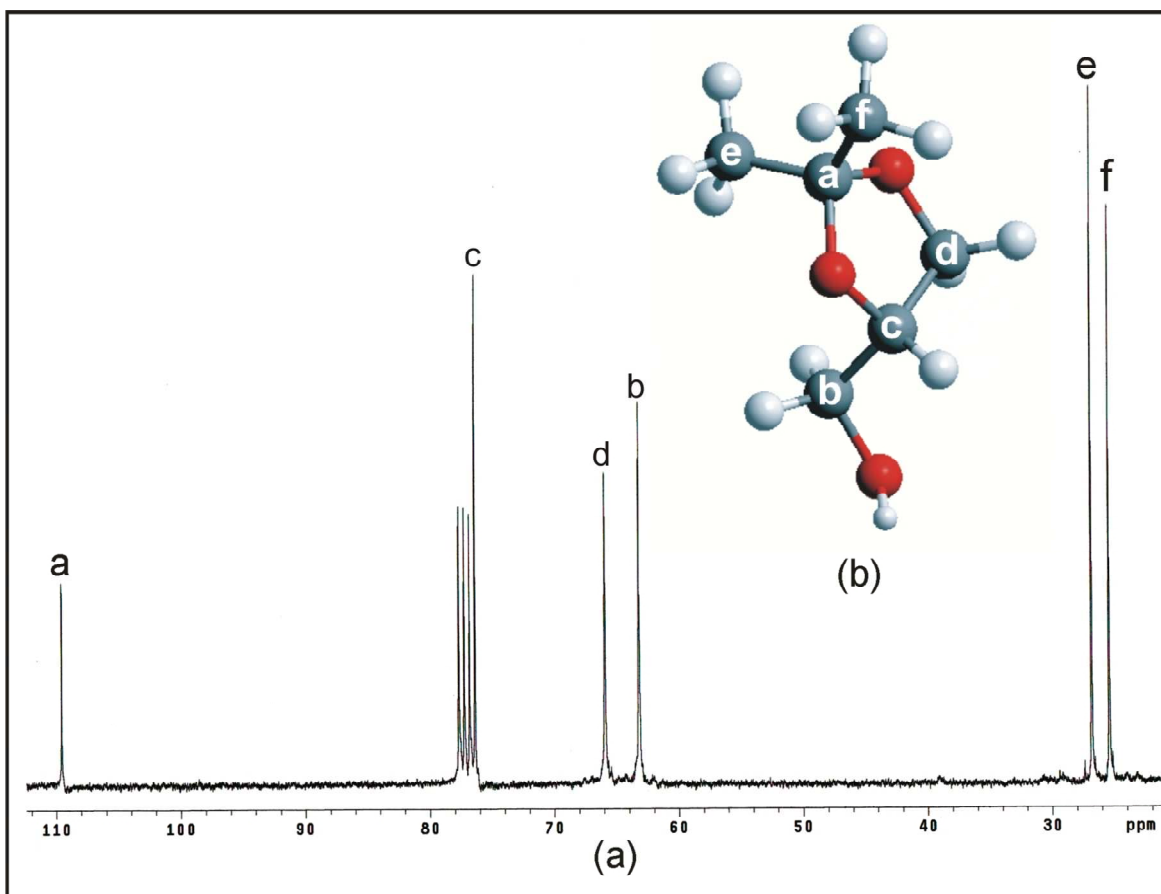


Figura 10: (a) Espectro de RMN de ^{13}C de (**1**), (b) estrutura de (**1**) com as designações de cada tipo de carbono, (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

Nos experimentos com acetona foi utilizado um sistema de irradiação de micro-ondas de forma contínua e também foram investigadas as possíveis relações entre a conversão e o aumento da concentração do ácido, o tempo de exposição e a permissividade do meio reacional. De acordo com a **Equação 3** a quantidade de energia dissipada para o meio reacional é diretamente proporcional à sua permissividade dielétrica⁵⁴. Como não possuímos equipamento para determinação dos valores de permissividade para os diferentes meios reacionais, estes valores foram determinados de forma aproximada⁵² utilizando as **Equações 4 e 5** ($\epsilon_{\text{solução(i)}}$ = início da reação; $\epsilon_{\text{solução(f)}}$ = final da reação), cujos resultados são apresentados na **Tabela 10**. Os valores de conversão foram quantificados utilizando-se a área dos picos do cromatograma.

$$P = 55,63 \times 10^{-12} \cdot f \cdot \epsilon''_{\text{eff}} \cdot E^2 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\epsilon_{\text{solução(i)}} = \epsilon_{\text{GLI}} \cdot X_{\text{GLI}} + \epsilon_{\text{ACE}} \cdot X_{\text{ACE}} + \epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot X_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (\text{Equação 4})$$

$$\varepsilon_{\text{solução}(f)} = \varepsilon_{GLI} \cdot X_{GLI} + \varepsilon_{ACE} \cdot X_{ACE} + \varepsilon_{H_2SO_4} \cdot X_{H_2SO_4} + \varepsilon_{(1)} \cdot X_{(1)} + \varepsilon_{H_2O} \cdot X_{H_2O}$$

(Equação 5)

Onde:

P= potência

f= frequência

$\varepsilon''_{\text{eff}}$ = permissividade dielétrica

E^2 = campo elétrico

$\varepsilon_{\text{solução}(i)}$ = permissividade dielétrica inicial da solução;

$\varepsilon_{\text{solução}(f)}$ = permissividade dielétrica final da solução;

ε_{GLI} = permissividade dielétrica da glicerina;

ε_{ACE} = permissividade dielétrica da acetona;

$\varepsilon_{H_2SO_4}$ = permissividade dielétrica do ácido sulfúrico;

ε_{H_2O} = permissividade dielétrica da água;

$\varepsilon_{(1)}$ = permissividade dielétrica do *solketal*;

X_{GLI} = número de mols da glicerina/número de mols da solução;

X_{ACE} = número de mols da propanona/número de mols da solução;

$X_{H_2SO_4}$ = número de mols do H_2SO_4 /número de mols da solução;

X_{H_2O} = número de mols da água/número de mols da solução;

$X_{(1)}$ = número de mols do *solketal*/número de mols da solução;

Tabela 9: Parâmetros estudados e resultados obtidos nas reações da glicerina com propanona em meio ácido sob radiação de micro-ondas.

	H₂SO₄ (% v/v)	Tempo de Exposição (min)	Permissividade Dielétrica	(%) de Conversão de (1)
1	0,50	30	35,50	20,98
2	0,50	60	34,09	21,80
3	1,00	30	37,63	36,89
4	1,00	60	35,40	22,18
5	1,00	120	31,68	7,99
6*	1,00	150	34,67	73,92
7	1,50	30	41,29	52,57
8	1,50	60	39,85	45,22
9	2,00	30	42,96	59,95
10	2,00	60	43,39	60,41
11	2,00	120	35,95	26,44

Os experimentos foram realizados com razão molar glicerina/propanona de 1:1,5.

*Experimento com razão molar glicerina/acetona de 1:3, 1% de H_2SO_4 , adição de 20 mL de acetona após 90 minutos de reação, tempo total de exposição de 150 minutos.

A permissividade dielétrica da solução foi calculada utilizando os seguintes valores de permissividade: glicerina (42,50), propanona (20,70), H_2SO_4 (80,00), água (78,54), (1) (34,84)⁵⁵.

Os valores de conversão foram obtidos através da área do pico dos cromatogramas e expressam as conversões de (1) em relação à glicerina, calculando-se

um valor médio das injeções em triplicata, os quais variaram entre 21,8 e 73,92 %. Provavelmente, sob este sistema, a formação simultânea de água impediu que a conversão fosse maior. Além disso, nas reações com maior tempo de exposição às micro-ondas observou-se que a mistura reacional apresentou coloração escura, indicando o início de degradação da glicerina. Ainda, neste sistema o banho termostatzado não foi capaz de manter a temperatura da água do condensador abaixo da temperatura de ebulição da propanona, provocando perdas de propanona por evaporação.

Os resultados apontam para uma dependência da conversão com o aumento da concentração do catalisador, mostrando uma correlação linear, como pode ser observado na **Figura 11**. O valor baixo de R^2 sugere alguns pontos relativos à concentração do ácido que se apresentam não tão lineares. Este fato pode ser atribuído a decomposição do H_2SO_4 pela sua forte interação com as micro-ondas, tendo assim sua ação catalítica diminuída, acarretando valores de conversão inferiores aos esperados. Esta decomposição já foi evidenciada em outros trabalhos⁵⁶, onde foi detectada a presença de dióxido de enxofre como produto majoritário da ação das micro-ondas sobre o H_2SO_4 .

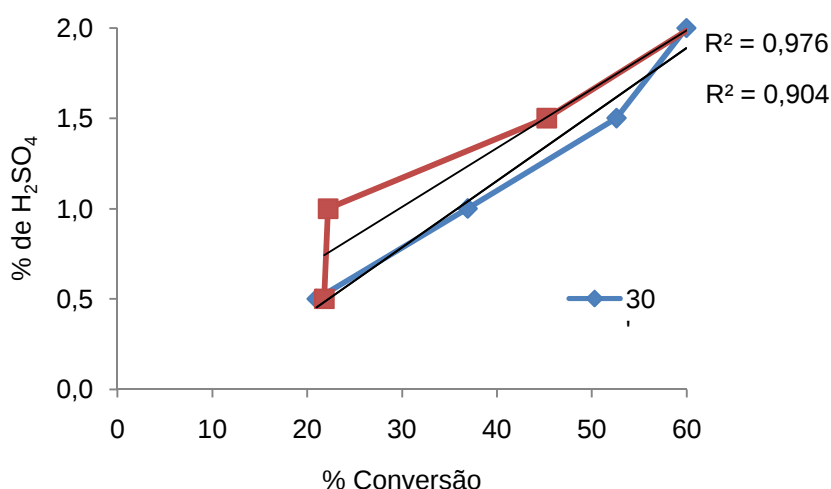


Figura 11: Relação entre a concentração do ácido e a conversão de **(1)** em experimentos de acetaliação da glicerina.

Embora os valores aferidos para a permissividade da mistura reacional durante a reação sejam aproximados, também mostraram um acréscimo no valor relativo à mistura final para os experimentos realizados com tempo de irradiação e 30 minutos. Comportamentos esperados e comprovados, pois, entre todas as moléculas envolvidas o H_2SO_4 e a água, possuem os maiores valores de permissividade (80,0 e 78,54), fato que

influenciou de forma positiva a conversão, explicando que a mesma depende da concentração de catalisador no início da reação ($\epsilon = 30,8$ para 2,0 % de H_2SO_4 , por exemplo). Entretanto enquanto a reação acontece, a formação simultânea de **(1)** e água é responsável pelo aumento da permissividade do meio. Num gráfico de permissividade *versus* conversão (**Figura 12**) foi observada uma correlação linear, evidenciando que o principal fator envolvido na indução de reações químicas por micro-ondas é o aumento da permissividade reacional durante a reação, o que provoca um aumento na energia dissipada da onda para o meio.

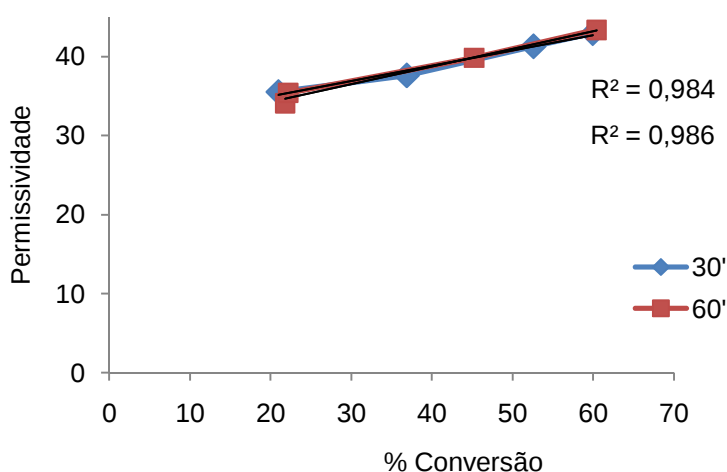


Figura 12: Relação entre a permissividade dielétrica final da mistura reacional e a porcentagem de conversão de **(1)**.

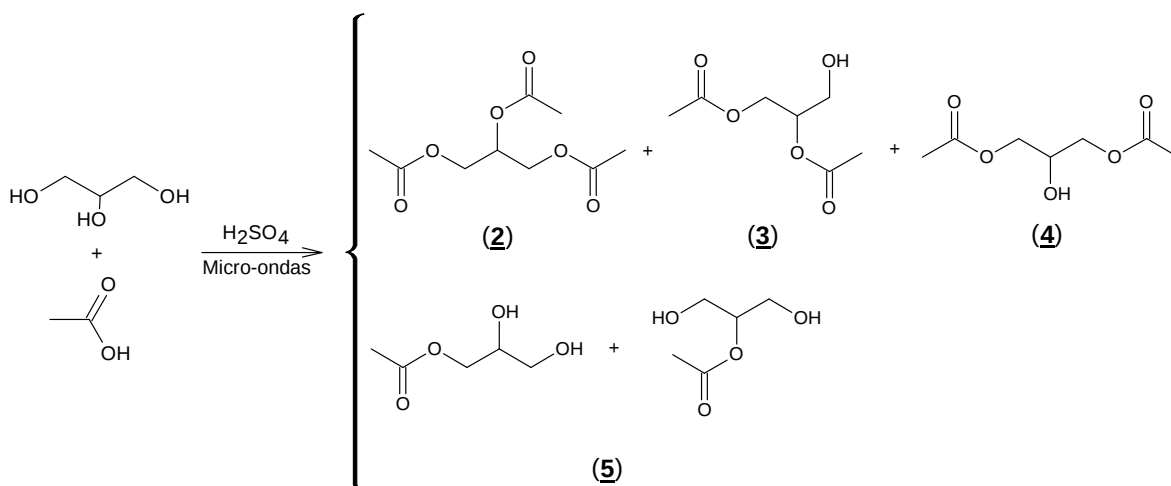
A conversão apresentou os piores resultados com maior tempo de exposição, principalmente para aqueles experimentos em uma etapa realizados com 120 minutos possivelmente porque o aumento do tempo de exposição provocou perda de propanona por evaporação, prejudicando assim o andamento da reação, resultando em baixos valores de conversão. No experimento realizado em duas etapas, para comparação, o comportamento da conversão foi inverso, embora de forma suave, teve um pequeno aumento com o acréscimo do tempo de exposição (experimento 6, **Tabela 10**).

Também é preciso salientar que a água formada como um dos produtos da reação possui um aspecto negativo preponderante na obtenção de valores de conversão ainda baixos, pois em meio ácido e sobre influência das micro-ondas deve ocorrer a abertura do anel dioxolano liberando glicerina e acetona de volta para o meio, impedindo maiores valores de conversão. Este problema pode ser contornado realizando-se melhorias na metodologia sintética, buscando maior eficiência na retenção da acetona no

meio reacional e removendo a água formada durante o processo, pelo uso de um sistema do tipo *dean-stark* ou aumentando a concentração da acetona (isenta de água) na mistura reacional.

4.3 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO DA GLICERINA COM ÁCIDO ACÉTICO

Nos experimentos com glicerina e ácido acético glacial, razão molar 1:4, em meio ácido sob radiação de micro-ondas, o resultado obtido foi uma mistura de triacetina (**2**), 1,2-diacetina (**3**), 1,3-diacetina (**4**) e monoacetinas (**5**) (**Esquema 18**). O monitoramento das reações e a determinação estrutural dos produtos foram realizados por análises via CG/EM.



Esquema 18: Produtos da reação de glicerina com ácido acético em meio ácido sob irradiação de micro-ondas.

A **Figura 13** mostra um cromatograma típico da mistura de produtos, onde a glicerina remanescente aparece no pico 5 com tempo de retenção de 6,4 minutos.



Figura 13: Cromatograma dos produtos da reação de acetilação da glicerina com ácido acético induzida por micro-ondas.

O espectro de massa do pico 1 (tempo de retenção de 4,5 minutos), atribuído a **(2)**, é apresentado na **Figura 14**, e a proposta de fragmentação no **Esquema 19**. Os espectros de massa do pico 2 (tempo de retenção de 5,8 minutos), atribuído a **(3)**, do pico 3 (tempo de retenção de 6,0 minutos), atribuído a **(4)** e do pico 4 (tempo de retenção de 6,2 minutos), atribuído a **(5)** estão mostrados nas **Figuras 15, 16 e 17** respectivamente, bem como as propostas de fragmentação nos **Esquemas 20, 21 e 22**.

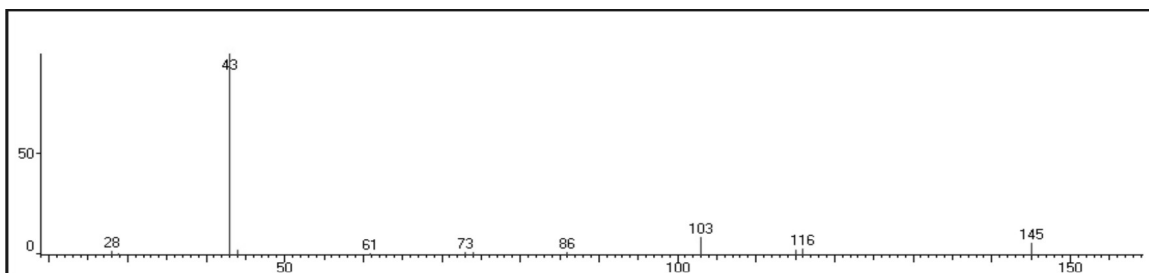
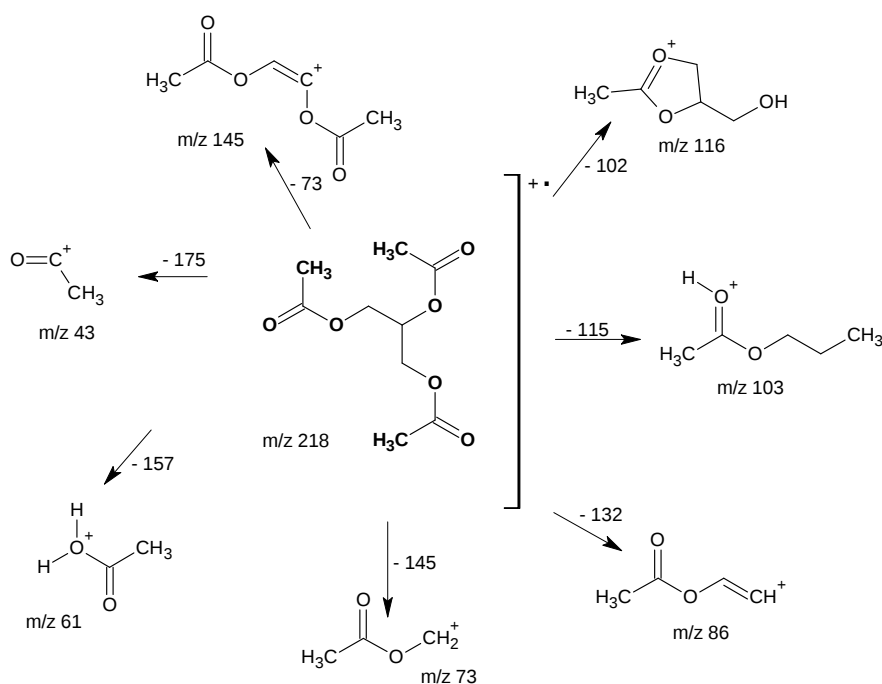


Figura 14: Espectro de massa de **(2)**.



Esquema 19: Proposta de fragmentação para **(2)**.

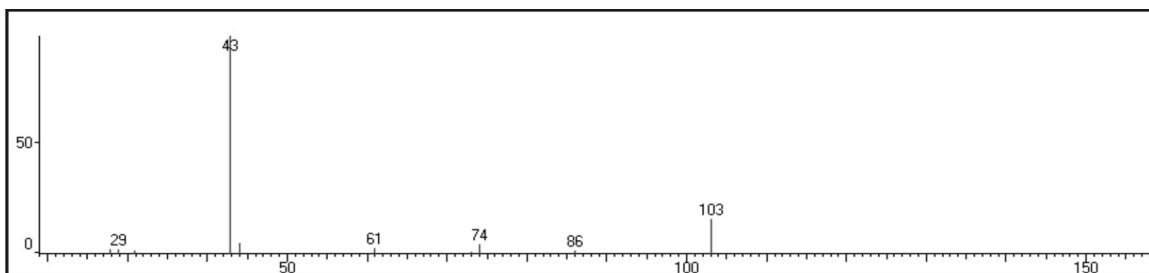
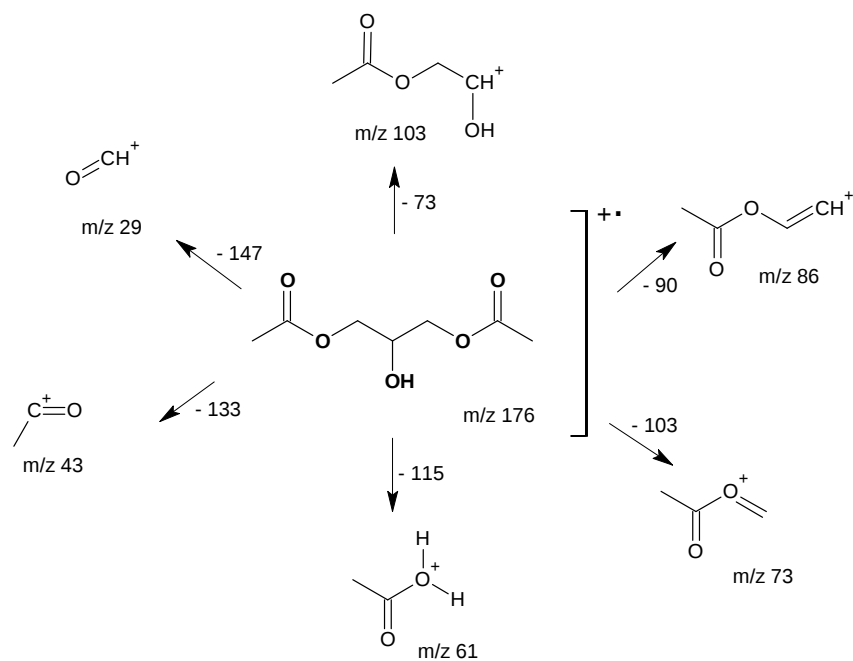


Figura 15: Espectro de massa de **(3)**.



Esquema 20: Proposta de fragmentação de (3).

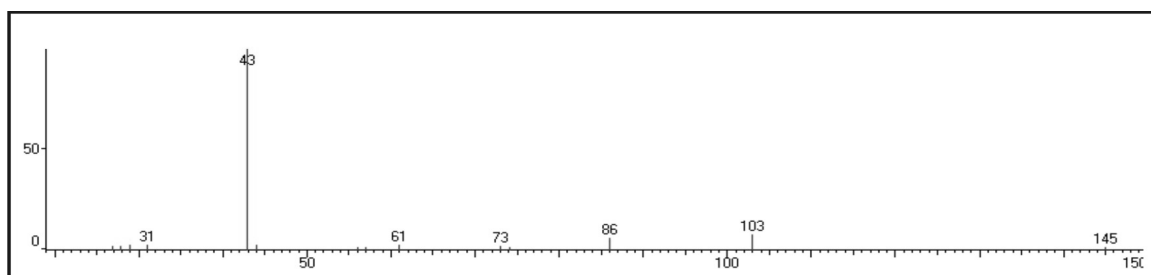
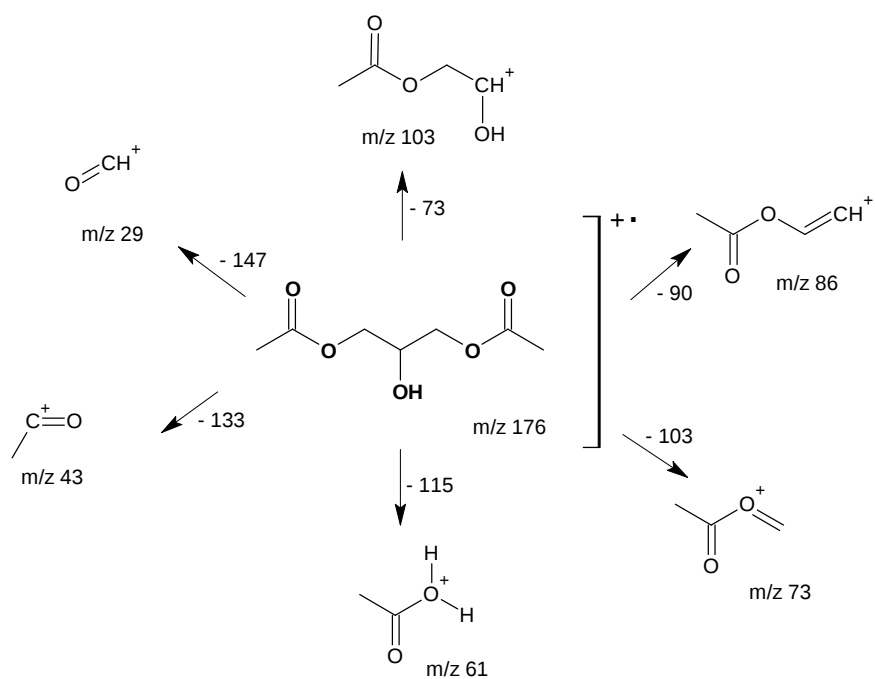


Figura 16: Espectro de massa de (4).



Esquema 21: Proposta de fragmentação de (4).

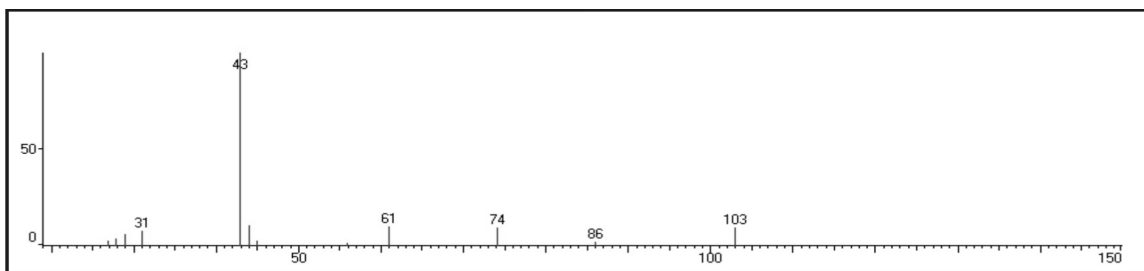
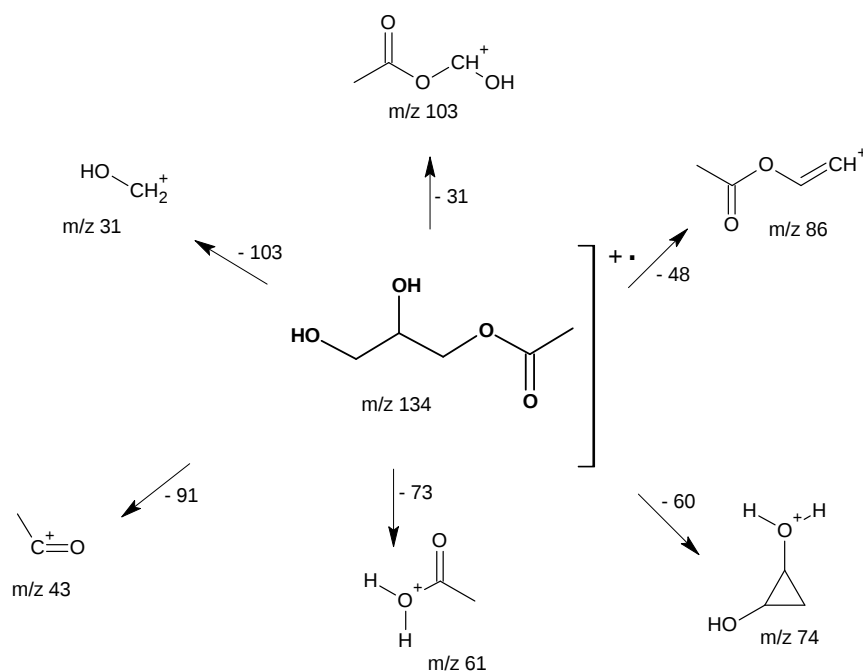
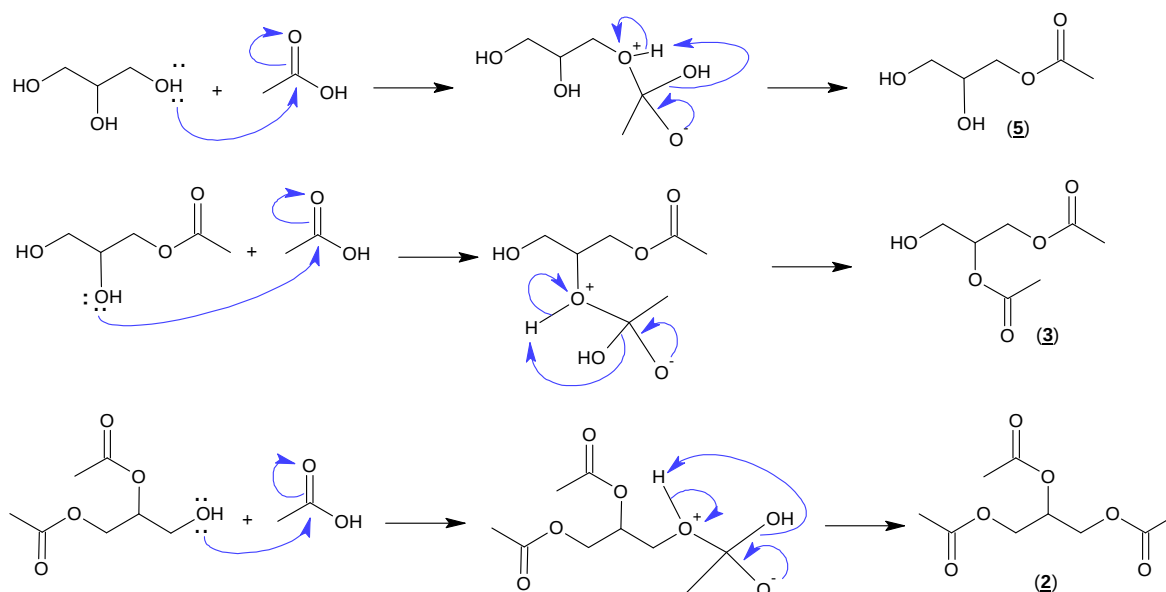


Figura 17: Espectro de massa de (5).



Esquema 22: Proposta de fragmentação de (5).

Uma proposta de mecanismo para a formação dos produtos acetilados se dá através de sucessivas adições nucleofílicas à carbonila (**Esquema 23**). É preciso ressaltar que a partir da formação de produtos acetilados a sua reatividade diminui frente a novas acetilações, desejadas para a obtenção do composto triacetilado. Certamente, o uso de um agente como o anidrido acético favoreceria a formação exclusiva de (2), porém, neste estudo buscou-se o desenvolvimento de metodologia com uso de micro-ondas para sua aplicação em nível industrial e, portanto, é muito mais conveniente utilizar ácido acético ao invés de anidrido acético.



Esquema 23: Proposta de mecanismo para a reação da glicerina com ácido acético.

Na maioria das reações observou-se que a glicerina foi quase toda consumida, embora não se observou a formação exclusiva de um dos produtos acetilados, pois em todos os experimentos se obteve uma mistura dos mesmos (**Tabela 11**). Provavelmente o caminho para promover a seletividade ao produto triacetilado seria a realização de reações com maiores proporções de ácido acético, acompanhadas de maiores tempos de exposição. Neste caso também as reações foram realizadas com o sistema de irradiação direta de micro-ondas, onde se variou a quantidade do catalisador (ácido sulfúrico) e o tempo de exposição. Os resultados revelaram que, em geral, a conversão foi maior para **(3)** e **(4)** (em torno de 50 %), seguida de valores semelhantes, 26 % em média, para **(2)** e 24 % para **(5)**. A distribuição dos produtos não foi significativamente diferente para as diferentes condições reacionais estudadas.

Um dos experimentos apresentou resultados ligeiramente diferentes dos outros, mas este foi realizado em condições também diferentes, com razão molar glicerina/ácido acético 1:3 ao invés de 1:4 (**Tabela 11**). Neste caso, a conversão em **(3)** e **(4)** foi de 40 %, **(2)** 10 % e **(5)** 40 %, além de 9% de glicerina que não reagiu, provavelmente devido ao fato da quantidade de ácido acético ter sido insuficiente para completar a reação. Outro parâmetro a ser introduzido é a forma de irradiação, utilizando ciclos de emissão controlados pelo CLP, permitindo desta forma que o ácido acético permaneça mais tempo no meio reacional do que na fase de vapor, como acontece com o uso de uma irradiação contínua, além é claro de utilizar uma proporção bem maior do agente acetilante.

Tabela 10: Porcentagem de conversão dos produtos obtidos das reações de glicerina com ácido acético.

H ₂ SO ₄ (% v/v)	Tempo de Exposição (min)	% Relativa				Glicerina
		(2)	(3)	(4)	(5)	
2,0	30	25	37	12	24	2
2,0	60	26	35	12	24	3
0,5	60	26	37	13	22	1
0,5	120 ^a	10	30	10	41	9
0,5	30	24	36	12	26	2
0,5	120	20	36	12	30	2
2,0	30	28	36	12	22	1
2,0	60	31	35	12	21	1
2,0	120	27	35	12	24	3
1,0	120	30	38	12	20	---
1,0	30	27	38	12	22	1
1,0	60	25	38	12	24	1
1,0	60	27	39	12	22	----

Experimentos realizados com razão molar glicerina/ácido acético 1:4;

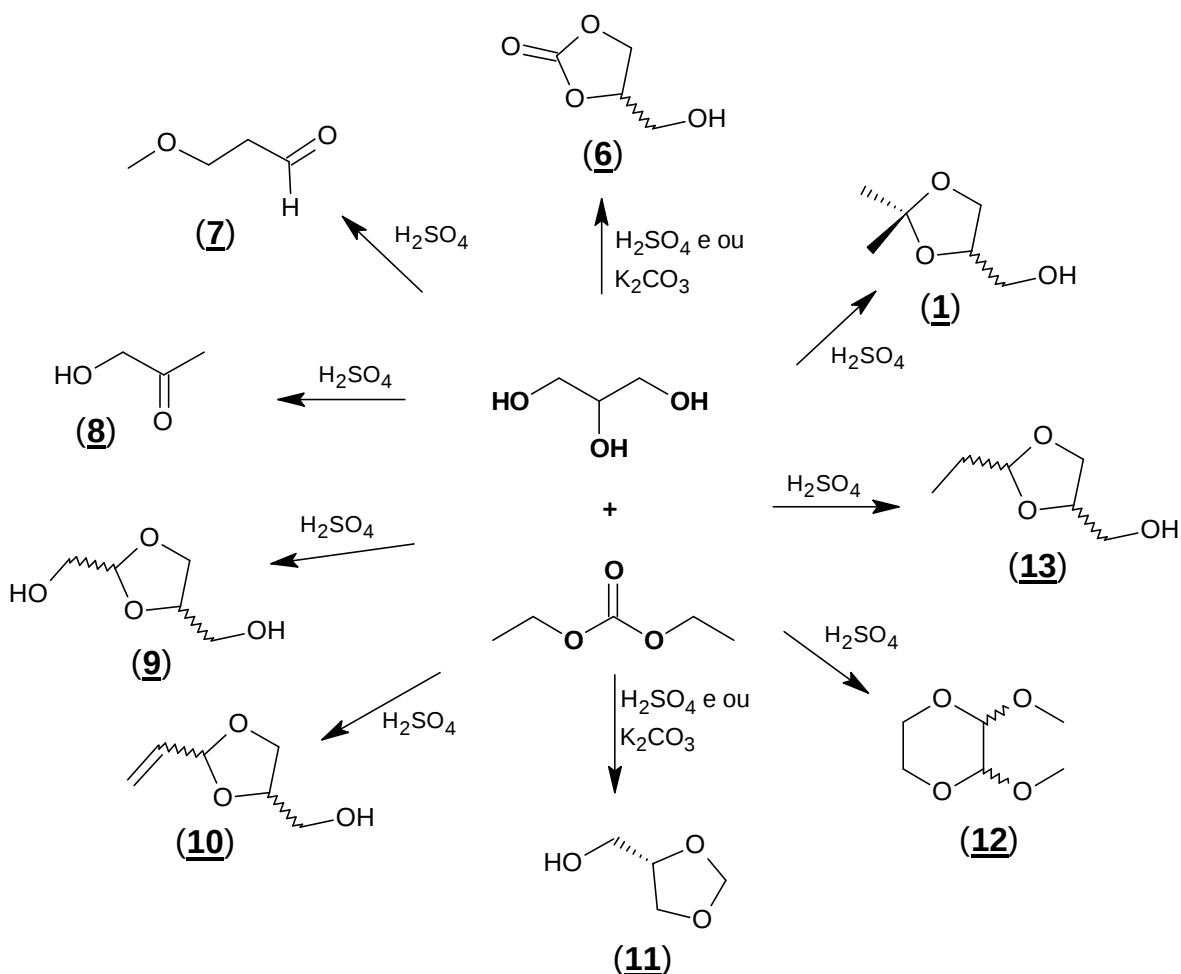
^a Razão molar glicerina/ácido acético 1:3;

Nos experimentos realizados com ácido acético não se observou o mesmo comportamento em relação à permissividade dielétrica da mistura reacional dos experimentos realizados com acetona. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato de que não houve aumentos significativos na conversão dos produtos acetilados, nem seletividade exclusiva e com alta conversão de um produto apenas, para as condições testadas neste trabalho, ou seja, o número de parâmetros variados não foi suficiente para se observar os diferentes comportamentos na conversão e na permissividade, que ficou num valor médio de $\epsilon = 15,20$ para praticamente todos os experimentos.

4.4 REAÇÕES DA GLICERINA COM CARBONATO DE DIETILA

A grande motivação para o estudo de reações com DEC está fundamentada na mudança observada inclusive em nível industrial de reagentes classicamente utilizados em sínteses orgânicas para a transformação de compostos oxigenados em derivados carbonatados de agentes metilantes para carbonatos orgânicos, considerados ambientalmente mais corretos e amplamente discutidos em Química Verde. Inicialmente realizaram-se experimentos com irradiação contínua, e para evitar a perda de reagentes observada durante os experimentos iniciais, as reações passaram a ser estudadas com utilização de um sistema programado com Controlador Lógico Programável – CLP. As reações entre a glicerina e DEC em meio básico e em meio ácido produziram uma mistura de produtos (**Esquema 24**), onde o produto pretendido, o carbonato de glicerol,

4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona (**6**), somente foi obtido em maiores porcentagens em meio básico.



Esquema 24: Produtos da reação de glicerina com carbonato de dietila em meio ácido e básico sob irradiação de micro-ondas.

O monitoramento das reações e a determinação estrutural dos produtos foram realizados através da análise dos espectros de massa e de RMN de ¹H e de ¹³C. A **Figura 18** mostra um cromatograma típico dos produtos obtidos pela reação da glicerina com carbonato de dietila em meio ácido. Análises completas foram realizadas somente para **(6)**. Em seu espectro de massa (**Figura 19**), foram observados como principais fragmentos os picos de m/z 31, 44 (pico base), 55, 73, 89, 103, 117.

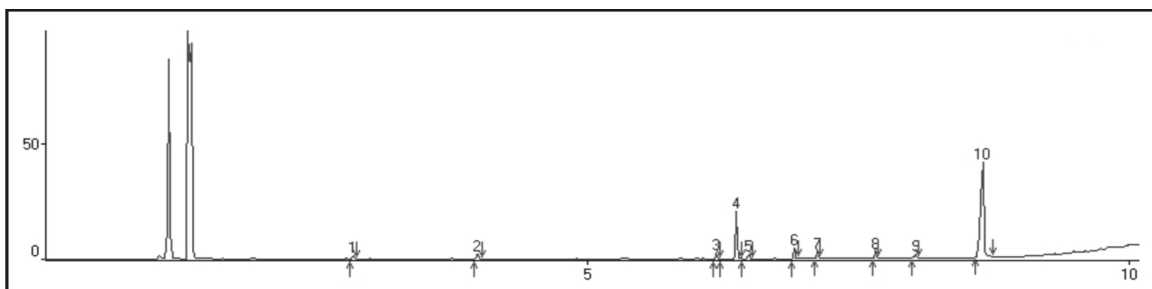


Figura 18: Cromatograma típico dos produtos obtidos pela reação da glicerina com carbonato de dietila em meio ácido sob radiação de micro-ondas.

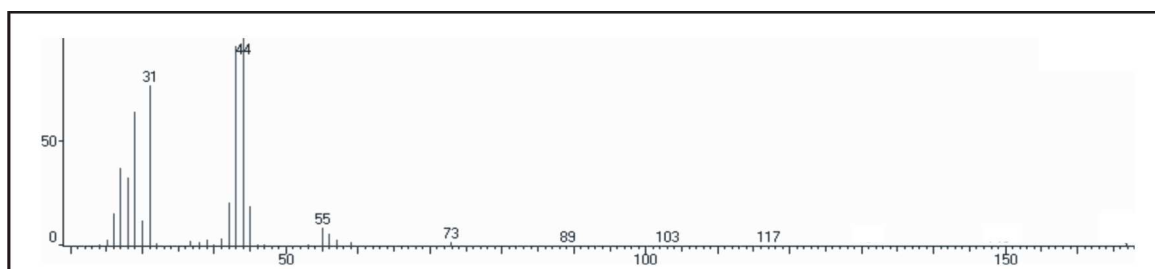
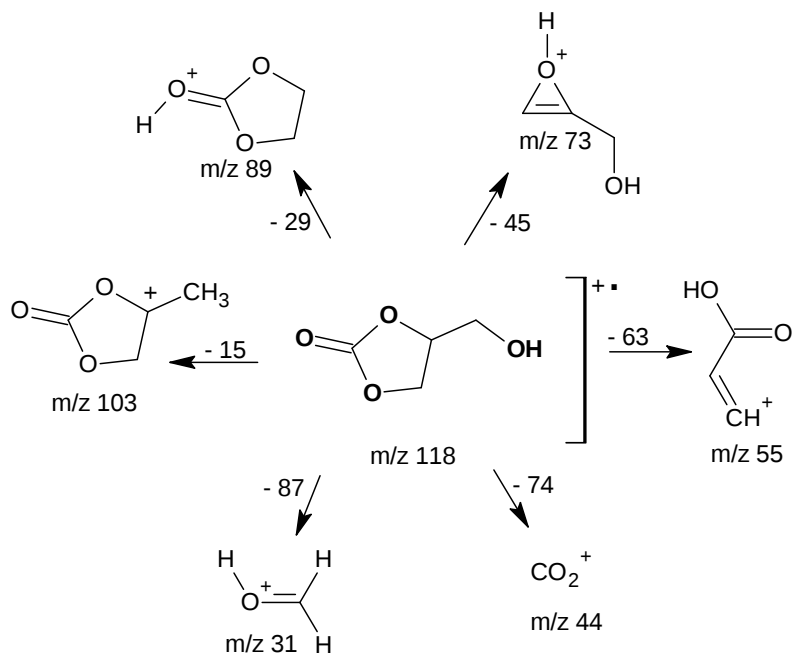


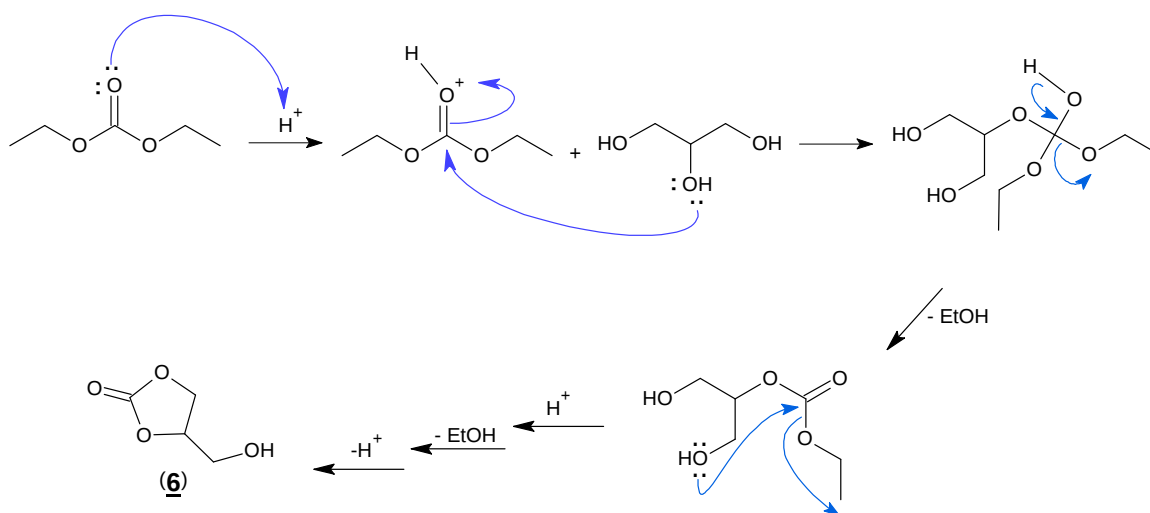
Figura 19: Espectro de massa do 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona (**6**).

Uma proposta de fragmentação para (**6**) é apresentada no **Esquema 25**, onde são observados dióxido de carbono (pico base 44), alcenos, HCO, etc., típicos em estruturas com grupos funcionais álcool e derivados do 1,3-dioxolano.



Esquema 25: Fragmentação proposta para (**6**).

O mecanismo que explica a formação de **(6)** (**Esquema 26**), mostrando as etapas de ataque nucleofílico à carbonila do DEC protonado, eliminação de etanol, ciclização intramolecular e regeneração do ácido.



Esquema 26: Proposta de mecanismo para a formação de **(6)**.

A análise dos espectros de RMN de 1H e de ^{13}C , apresentados respectivamente nas **Figuras 20** e **22**, comprova a estrutura de **(6)** como produto da reação de glicerina com carbonato de dietila induzida por micro-ondas.

Observa-se no espectro de 1H que o hidrogênio H_1 de álcool em $\delta = 5,30$ ppm, ressona como um duplo duplete devido aos acoplamentos com H_4 , $H_{4'}$ com $J_{1,4} = 4,5$ Hz e $J_{1,4'} = 3,7$ Hz. Como a resolução do equipamento não permite observar pequenas diferenças de acoplamentos spin-spin, o sinal ressona com uma aparência de triplete, mas isso é devido a sobreposição das linhas centrais do duplo duplete. O hidrogênio metínico H_2 em $\delta = 4,80$ - $4,72$ ppm, desblindado pelos oxigênios, um em α e dois em β , ressona como um multiplete oriundo dos acoplamentos com H_4 , $H_{4'}$, H_3 e $H_{3'}$. Os hidrogênios metilênicos H_3 e $H_{3'}$ em $\delta = 4,46$ e $4,26$ ppm, desblindados pelos oxigênios em α , β , γ , ressonam como duplo dupletos, oriundos dos acoplamentos geminais, $J_{3,3'} = 8,0$ Hz, com H_2 , $J_{3,2} = 8,4$ Hz e $J_{3',2} = 6,0$ Hz. Os hidrogênios metilênicos H_4 e $H_{4'}$ em $\delta = 3,68$ - $3,60$ e $3,52$ - $3,48$ ppm, menos desblindados pelo oxigênio do tipo hidroxila em α , ressonam como multipletos, oriundos dos acoplamentos geminais, com H_1 e com H_2 . Observa-se também alguns sinais referentes a impurezas da amostra ($\delta = 4,9$ ppm).

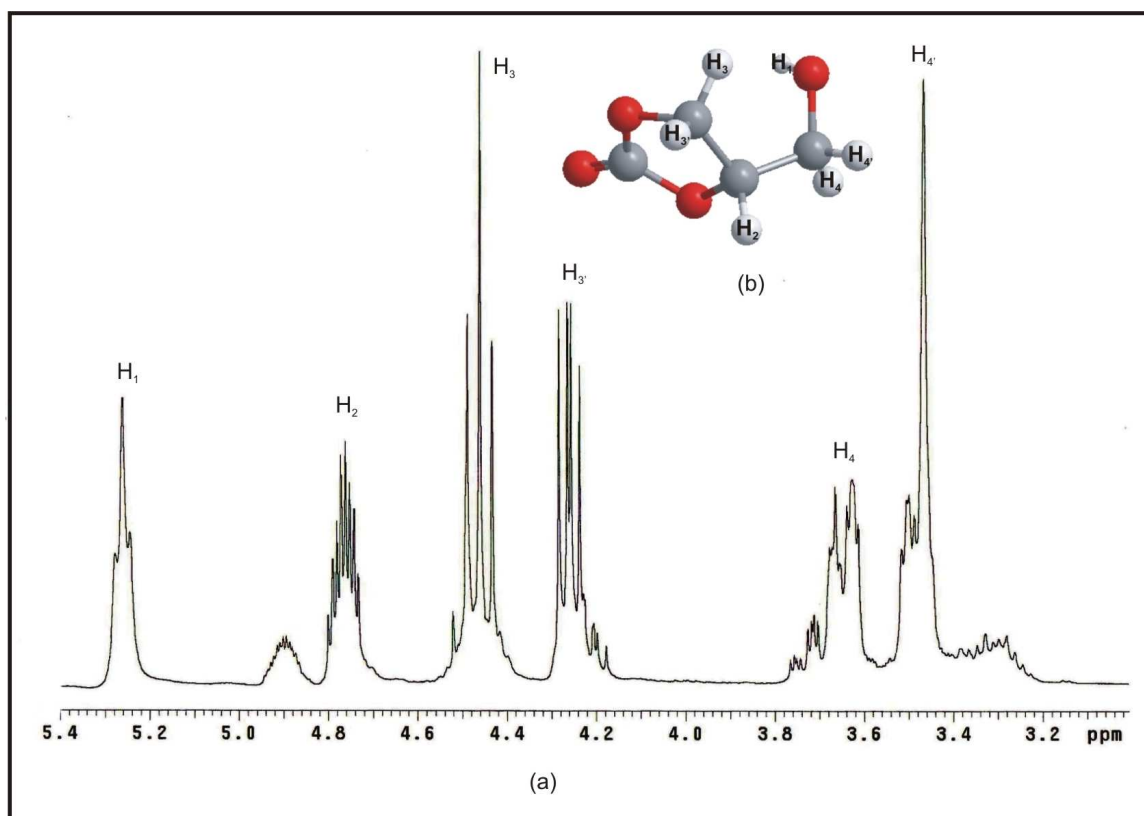


Figura 20: (a) Espectro de RMN de ^1H de (**6**), (b) estrutura com designações de cada tipo de hidrogênio (300 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C).

As atribuições para os deslocamentos de H_3 e $\text{H}_{3'}$ foram realizadas através da determinação dos seus ângulos diedros com H_2 , utilizando as respectivas constantes de acoplamento de acordo com o gráfico obtido segundo equações de Karplus⁵³, corroboradas com a otimização da estrutura de (**6**) pelo método semi-empírico PM6 (**Figura 21**). Os ângulos diedros formados entre H_3 e H_2 de 132° e entre $\text{H}_{3'}$ e H_2 de 3° sugerem que aquele mais próximo de zero deve possuir maior valor de constante de acoplamento, e de fato isso foi observado no espectro de RMN de ^1H , pois o sinal em 4,46 ppm possui $J=8,4$ Hz. Dessa forma, o sinal em 4,46 ppm foi atribuído ao hidrogênio H_3 e o sinal em 4,26 ppm com $J = 6,0$ Hz atribuído ao $\text{H}_{3'}$.

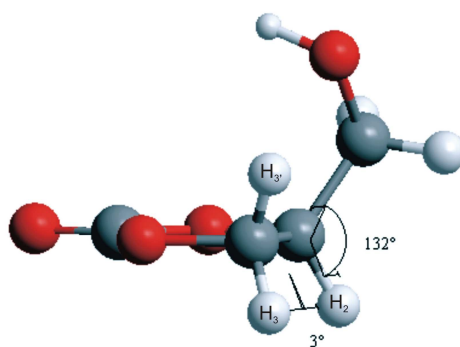


Figura 21: Estrutura otimizada de **(6)** com o método PM6 mostrando os ângulos diedros de 132° e 3° entre H₂/H₃ e H₂/H₃.

No espectro de ^{13}C , observa-se o carbono quaternário, C_a, do tipo carbonila de carbonato em $\delta = 156$ ppm; carbono metínico, C_b, desblindado pelos oxigênios em α , β e γ em $\delta = 78$ ppm; carbono metilênico, C_c, em $\delta = 66$ ppm e carbono metilênico, C_d, α hidroxila de álcool em $\delta = 61$ ppm. Os carbonos do tipo éter do anel estão menos blindados devido a presença da carbonila, configurando um carbonato cíclico. Observa-se também alguns sinais que não foram identificados e que provavelmente são referentes a impurezas da amostra.

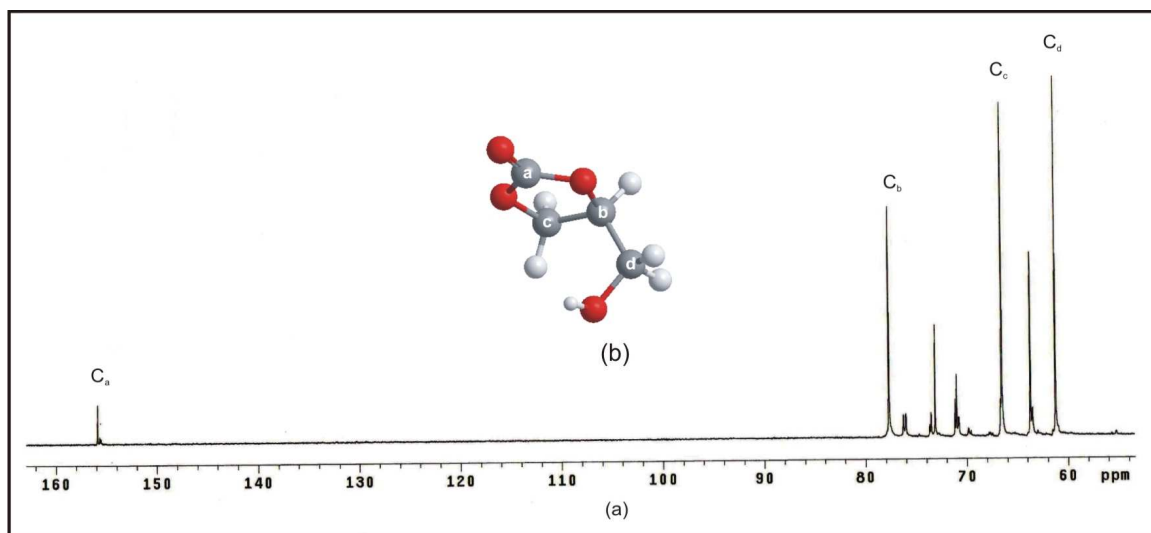


Figura 22: (a) Espectro de RMN de ^{13}C de **(6)**, (b) estrutura com designações de cada tipo de carbono, (75 MHz, DMSO-d₆, 25 °C).

Os demais produtos observados (**Esquema 24**) foram analisados em CG/EM (**Figura 18**) e suas estruturas determinadas por meio do estudo dos espectros e das suas

fragmentações, com auxílio da biblioteca de compostos do equipamento via análise por índice de similaridade, bem como, pelo estudo e comparações dos espectros com dados obtidos em pesquisas bibliográficas, utilizando bancos de dados eletrônicos, como o *SCI Finder*^d. Para cada composto é apresentado a seguir os espectros de massa (**Figuras 23 a 29**) e suas respectivas propostas de fragmentação (**Esquemas 27 a 36**).

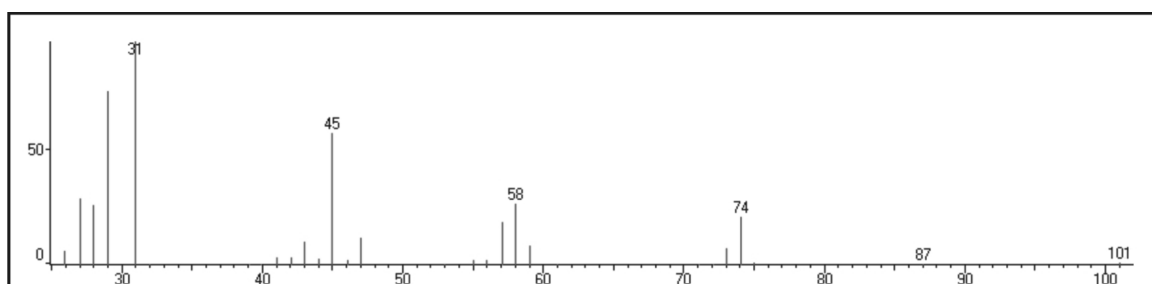
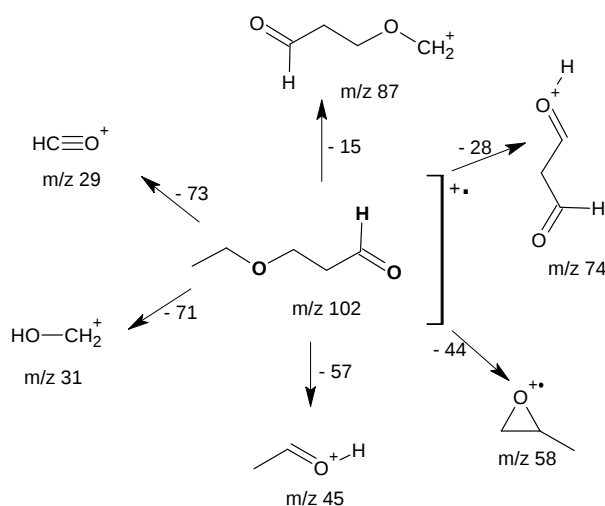


Figura 23: Espectro de massa do 3-etoxi-propanal (**7**).



Esquema 27: Proposta de fragmentação para (**7**).

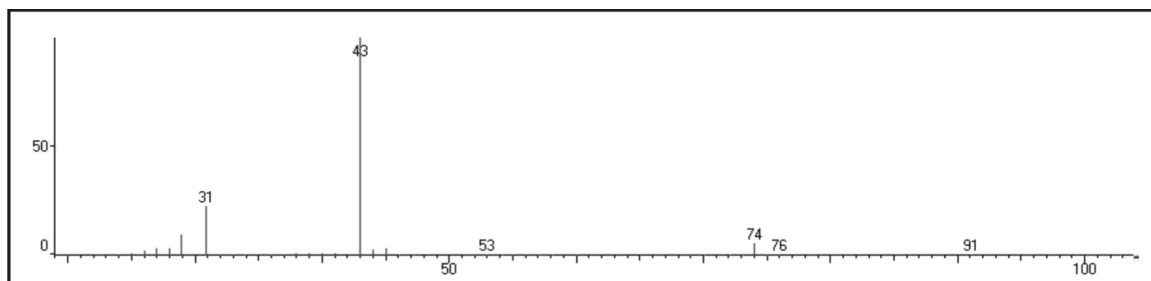
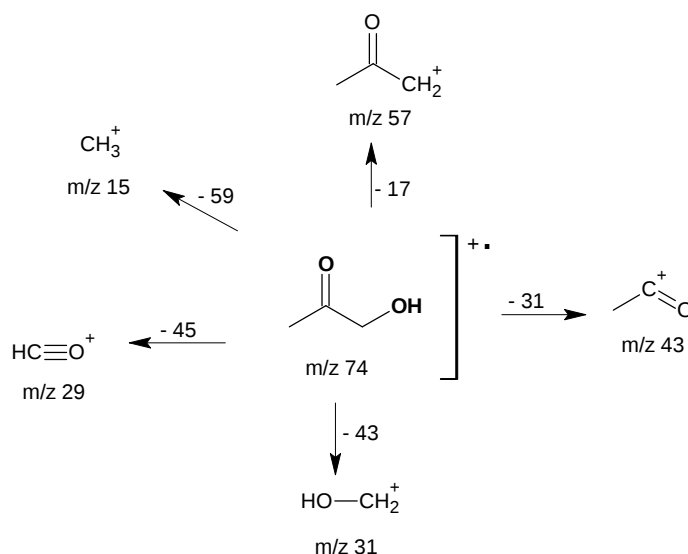


Figura 24: Espectro de massa da α-hidroxiacetona (**8**).

^d Todos os espectros obtidos em buscas ao *SCI Finder Scholar* e suas respectivas referências bibliográficas estão no **Apêndice**.

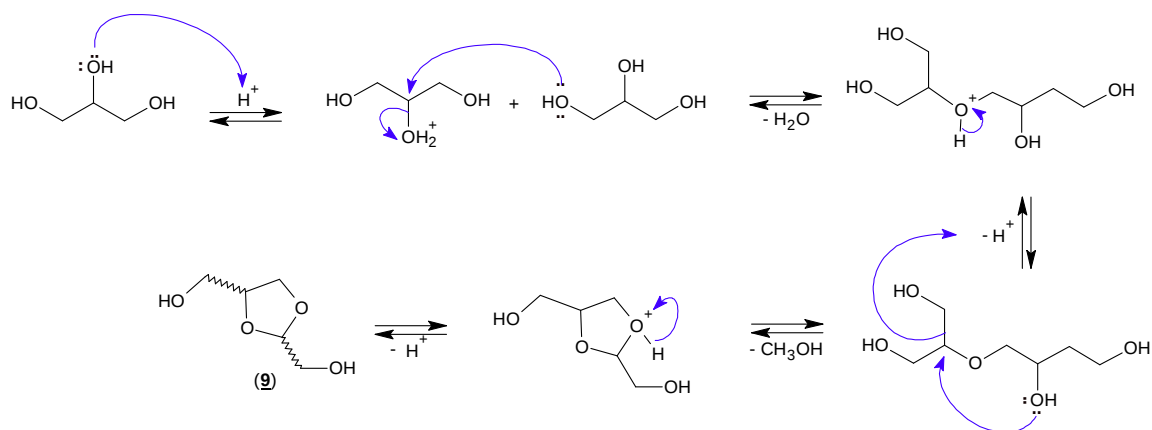


Esquema 28: Proposta de fragmentação para (8).

As propostas de fragmentação, bem como as análises por similaridade com os respectivos espectros na biblioteca de compostos e do banco de dados do *SCI Finder* confirmam as estruturas propostas para os produtos (7) e (8) que são formados a partir de reações de oxidação da glicerina na presença de ácido sulfúrico.

Os derivados 1,3- e 1,4-dioxolanos obtidos possuem vários estereoisômeros que foram observados nos cromatogramas e espectros de massas das reações em meio ácido ou básico, com tempos de retenção diferentes, mas espectros de massas iguais, cujas estruturas propostas (9) a (13), com base nas fragmentações apresentadas e também por similaridade não levam em consideração a estereoisomeria, pois por espectrometria de massas não é possível esta definição. Entretanto fica clara a formação destes tipos de derivados, sobretudo em meio ácido, como produtos das reações da glicerina com os produtos primários de sua degradação, como a acroleína, por exemplo.

Um mecanismo de formação de (9) envolve a condensação de duas moléculas de glicerina, via ataque nucleofílico da hidroxila ligada em carbono da extremidade de uma molécula de glicerina ao carbono central de uma segunda molécula de glicerina, cuja hidroxila foi previamente protonada. No dímero assim formado, existem 4 hidroxilas capazes de realizar um processo de ciclização intramolecular, porém, ocorre a formação de um anel tipo 1,3-dioxolano, com cinco membros, favorecido entropicamente (Esquema 29).



Esquema 29: Proposta de mecanismo de formação de **(9)**.

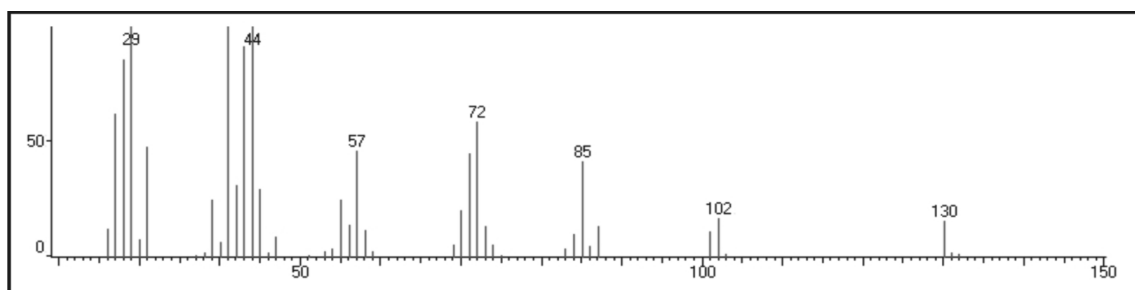
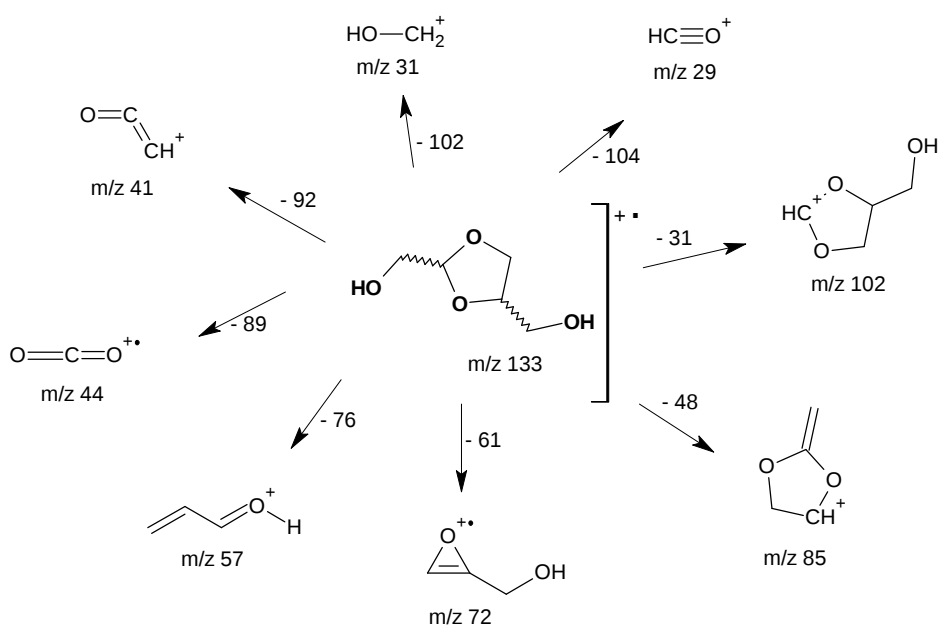
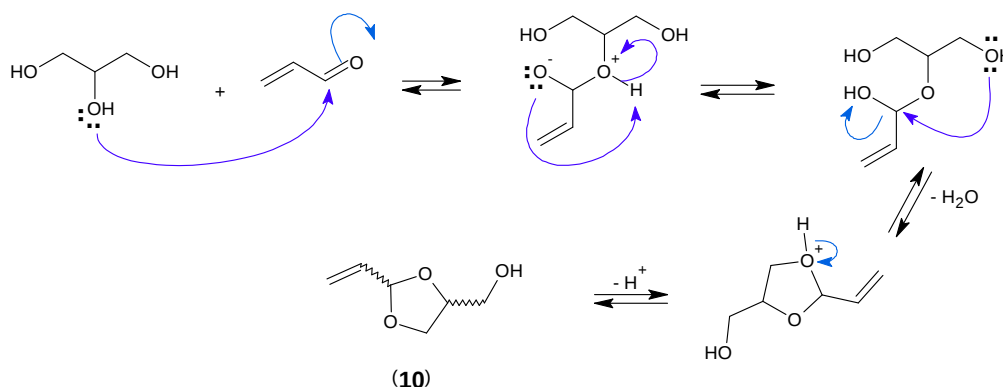


Figura 25: Espectro de massa do 2,4-dimetanol-1,3-dioxolano **(9)**.



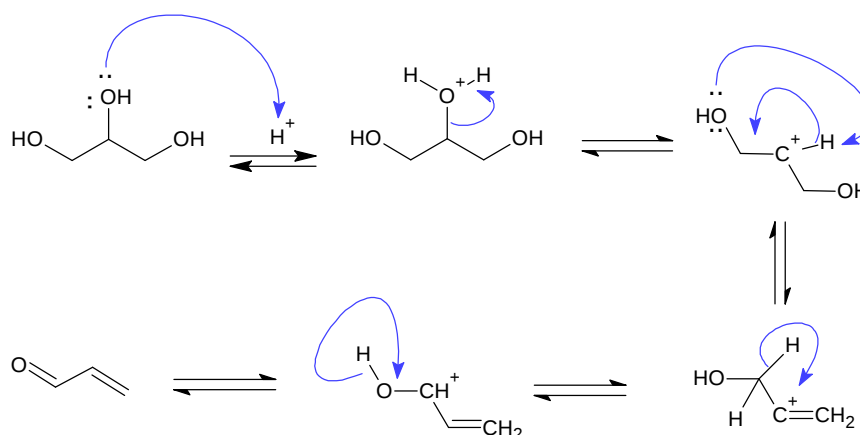
Esquema 30: Proposta de fragmentação para **(9)**.

Provavelmente, o composto **(10)** foi obtido pela reação de uma molécula de glicerina com uma molécula de acroleína, gerada pela decomposição da glicerina em meio ácido. Um possível mecanismo (**Esquema 31**) via ataque nucleofílico da hidroxila central da glicerina ao carbono carbonílico da acroleína, formando um intermediário sobre o qual ocorre uma ciclização intramolecular seguida de desidratação, explica a formação do 2-etenil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano.



Esquema 31: Proposta de mecanismo de formação de **(10)**.

A propósito, uma proposta de mecanismo de formação da acroleína está apresentada no **Esquema 32**. Embora não se detectou a presença de acroleína nas análises espectrométricas, a mesma foi gerada durante as reações, pois foi observado inúmeras vezes o desprendimento de gases que provocavam ardência nos olhos. Além disso, é conhecido que um dos produtos da desidratação da glicerina é a acroleína.



Esquema 32: Proposta de mecanismo para a formação de acroleína.

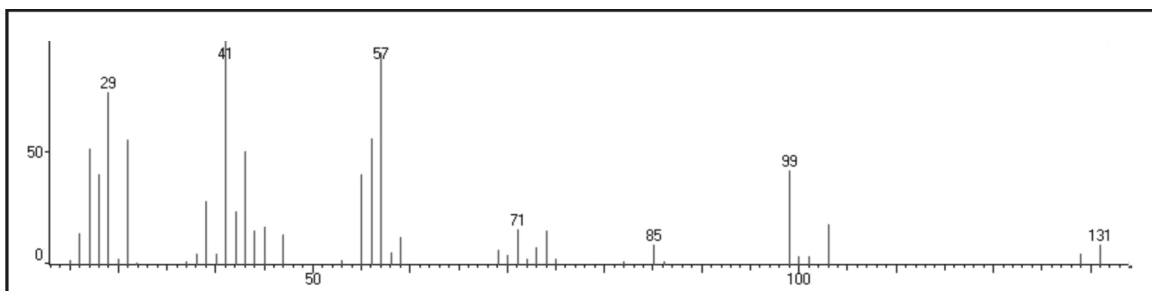
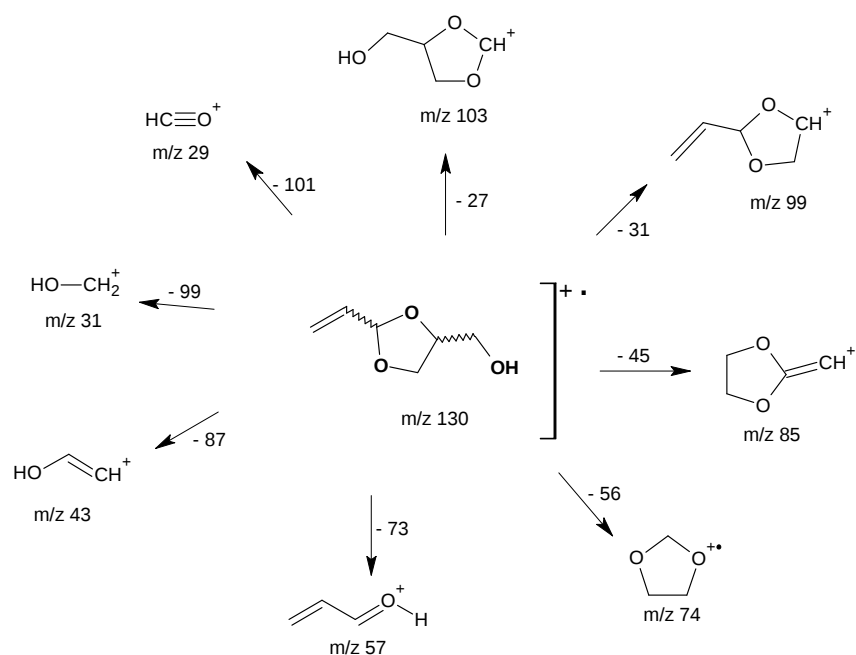


Figura 26: Espectro de massa do 2-etenil-4-metanol-1,3-dioxolano (**10**).



Esquema 33: Proposta de fragmentação para (**10**).

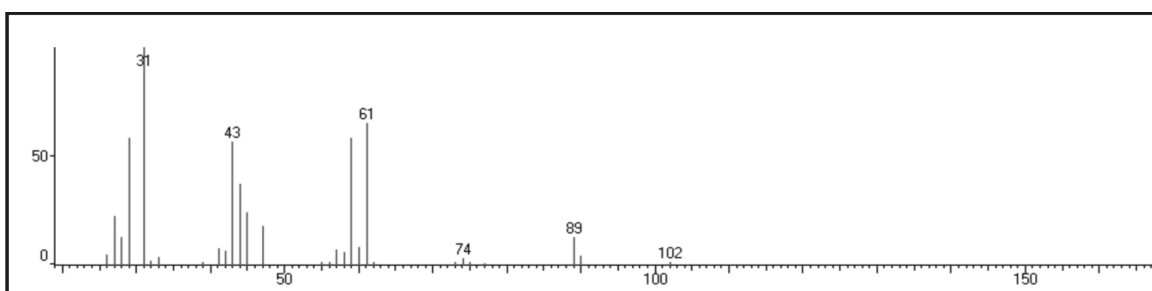
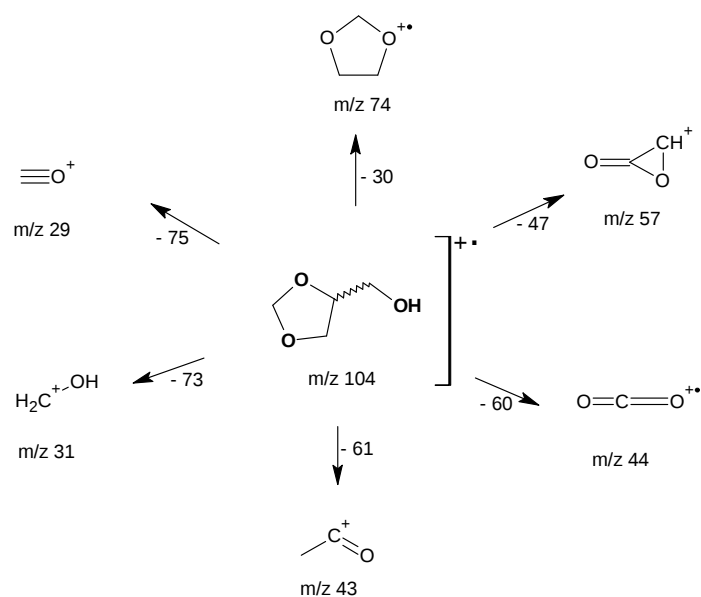


Figura 27: Espectro de massa do 4-metanol-1,3-dioxolano (**11**).



Esquema 34: Proposta de fragmentação para (11).

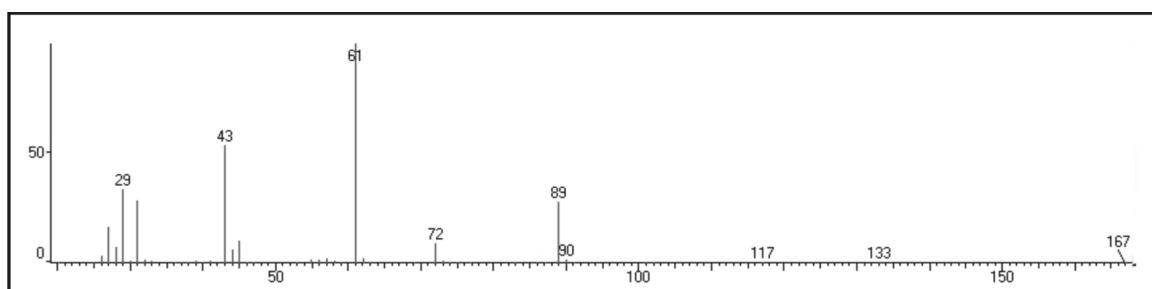
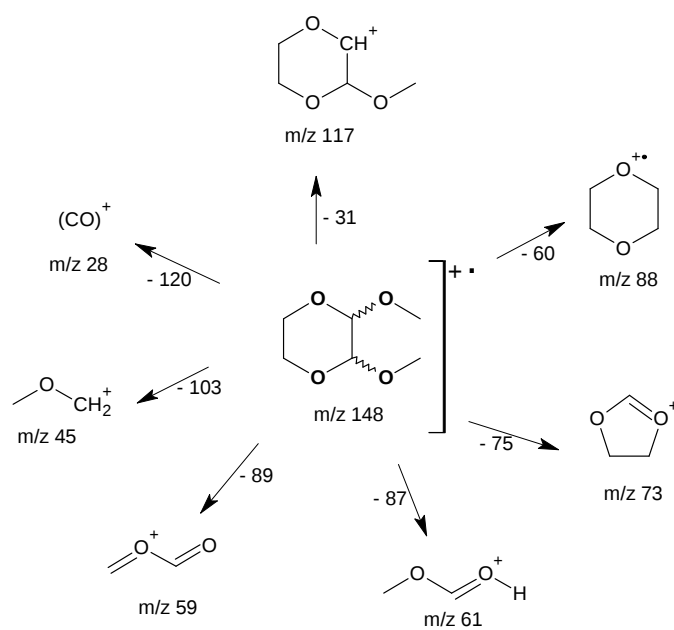


Figura 28: Espectro de massa do 2,3-dimetoxi-1,4-dioxolano (12).



Esquema 35: Proposta de fragmentação para (12).

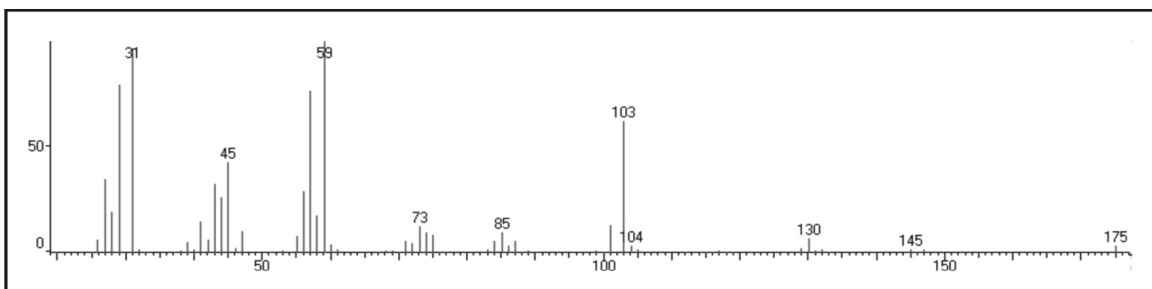
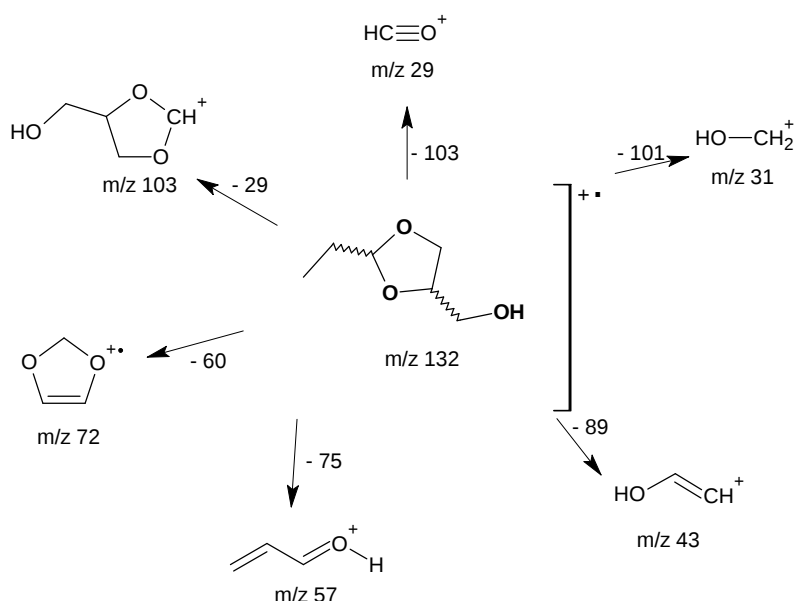


Figura 29: Espectro de massa do 2-etil-4-metanol-1,3-dioxolano (**13**).



Esquema 36: Proposta de fragmentação para (**13**).

As condições reacionais, os produtos obtidos e os percentuais de conversão das reações da glicerina com DEC podem ser observados na **Tabela 11**. Observa-se que nas reações realizadas em meios ácido e básico, com o mesmo tempo de irradiação, obteve-se seletividade ao composto (**6**) com conversão de 69 % usando K_2CO_3 e de apenas 1 % quando o catalisador utilizado foi alumina acídica (experimentos 3 e 11). Provavelmente o baixo valor de conversão com a alumina se deve ao fato de que a mesma não foi ativada antes de ser utilizada.

O maior valor de conversão de (**6**) foi alcançado no experimento 12 com 0,8 % m/m de K_2CO_3 , sem o uso de solvente, ciclos 18":7" totalizando 49,2 minutos de irradiação. Já nos experimentos 16 e 17, com 0,6 % de catalisador básico e ciclos 5":8", a conversão foi menor com K_2CO_3 mesmo quando o tempo de irradiação foi maior em comparação com Na_2CO_3 (31 % versus 80 %, 127,8 contra 166,5 minutos, respectivamente) evidenciando que estes experimentos com Na_2CO_3 devem ser mais

explorados. Num experimento realizado com 23 % de Na_2CO_3 e irradiação direta por 145 minutos, embora tenha produzido apenas (**6**), este foi formado em baixa conversão (10 %), evidenciando que longos tempos reacionais desfavorecem o aumento da conversão, principalmente quando se utiliza o sistema de irradiação direta (**Tabela 11**).

Com uso de solvente o melhor resultado de conversão de (**6**) foi 52 %, com 0,84 % de K_2CO_3 , ciclos 42":8", num total de 151,2 minutos de irradiação quando se utilizou 40 mL de etanol (experimento 23). Já no experimento 22, com a mesma proporção de catalisador e mesmo ciclo 42":8", a conversão foi menor (13 %) quando se usou 30 mL de DMSO, embora o tempo de irradiação também tenha sido 8,4 minutos menor. Em todos os experimentos em que se usou DMSO como solvente, embora tenha facilitado a realização das reações devido à homogeneização do sistema, em alguns casos foi observada uma indesejável decomposição, atribuída a sua forte absorção das micro-ondas, decorrentes de seu elevado valor de permissividade dielétrica (**Tabela 4**).

O experimento com maior tempo de irradiação em reações sem o uso de solventes em meio ácido (1 % de H_2SO_4 , ciclos 18":7", total de 86,4 minutos) foi aquele em que se observou a formação dos diferentes compostos e seus isômeros (**7**) a (**13**), com destaque para (**10**) e (**11**) que apresentaram os maiores valores de conversão. Cabe ressaltar que o valor de conversão de (**10**) representa a soma da conversão dos seus isômeros, que no experimento 1 apareceram 2 e no 5 detectou-se 3 deles, em tempos de retenção diferentes (**Tabela 11**). Em meio básico (0,8 % de K_2CO_3 , mesmo ciclo e quase a metade do tempo de irradiação (49,2 minutos) obteve-se conversão de 69 % e formação exclusiva de (**6**). A baixa conversão em meio ácido se deve, em parte, pela decomposição do DEC no meio, pois os carbonatos em geral são sensíveis em meio ácido. Sendo assim, a opção mais viável é a realização de experimentos em meio básico com tempo de irradiação controlado, visto que é possível obter apenas o composto desejado, sem a formação de produtos paralelos.

Mesmo entre os experimentos 13 e 19 da **Tabela 11**, realizados em condições semelhantes em meio básico (0,8 % de K_2CO_3 , sem solvente, ciclos 5":8"), o melhor resultado (65 %) foi obtido com menor tempo de irradiação (83,3 minutos), mostrando que o aumento do tempo de irradiação, também em meio básico, perturba o equilíbrio da reação desfavorecendo o aumento da conversão. Este comportamento foi confirmado, pois a melhor conversão (91 %) foi alcançada com 49,2 minutos de irradiação.

Nas reações realizadas em meio ácido o comportamento químico observado foi a formação de compostos derivados do dioxolano (**Figura 18**) obtidos através da reação da glicerina com o ácido sulfúrico, fortemente induzidas pelas micro-ondas, produzindo α -hidroxiacetona, acroleína e 3-hidroxi-1-propanal que por sua vez reagiram com a glicerina

para a formação dos dioxolanos em diferentes formas isoméricas. Foi evidenciado que quanto maior for o tempo de irradiação maior é o número e a porcentagem de dioxolanos formados. Fatos inalterados quando as reações foram realizadas com o uso de sistema de irradiação alternada com CLP. Em vários experimentos foi observada forte degradação da glicerina para acroleína, seguida de carbonização da mistura reacional.

Devido aos produtos obtidos nas reações da glicerina com carbonato de dietila em meio ácido se apresentarem em maior número do que o desejado e alguns deles em diferentes formas isoméricas, não foi possível avaliar neste caso o comportamento da mistura reacional em relação à permissividade dielétrica.

Tabela 11: Condições reacionais e resultados obtidos dos experimentos com glicerina e carbonato de dietila em meio básico e ácido.

	Glicerina/ DEC (mol:mol)	EtOH (mL)	DMSO (mL)	H ₂ SO ₄ (% m/m) ^A	K ₂ CO ₃ (% m/m)	Na ₂ CO ₃ (% m/m)	NaOH (% m/m)	Al ₂ O ₃ (% m/m)	Ciclo	TI (min)	% Conversão						
											(1)	(6)	(9)	(10) ^B	(11)	(12)	(13) ^B
1	1:3,0	20	---	6,0	---	---	---	---	---	60,0	---	---	5,2	11,2	13,4	4,7	---
2	1:1,0	22	---	0,8	---	---	---	---	---	70,0	---	0,8	---	---	0,2	---	---
3	1:3,6	---	---	---	---	---	---	0,7	164 ^C	49,2	---	1,0	---	---	---	---	---
4	1:1,0	25	---	1,7	---	---	---	---	---	30,0	0,3	1,5	---	0,2	0,4	---	---
5	1:3,6	---	---	1,0	---	---	---	---	288 ^C	86,4	---	1,5	2,8	5,5	15,0	2,8	4,4
6	1:3,5	40	---	---	27	---	---	---	---	30,0	---	11	---	---	---	---	---
7	1:3,5	40	---	---	---	23	---	---	---	145,0	---	10	---	---	---	---	---
8	1:3,0	25	---	---	---	---	9,1	---	---	90,0	---	27	---	---	---	---	---
9	1:3,6	20	---	---	---	---	---	19,7	---	60,0	---	1,0	---	---	---	---	---
10	1:2,5	---	---	---	2,5	---	---	---	360 ^D	48,0	---	48	---	---	---	---	---
11	1:3,6	---	---	---	0,8	---	---	---	164 ^E	49,2	---	69	---	---	---	---	---
12	1:3,6	---	---	---	0,8	---	---	---	164 ^E	49,2	---	91	---	---	---	---	---
13	1:3,6	---	---	---	0,8	---	---	---	1950 ^E	162,5	---	57	---	---	---	---	---
14	1:3,6	60	---	---	8,4	---	---	---	1150 ^E	95,8	---	14	---	---	---	---	---
15	1:2,0	30	---	---	3,0	---	---	---	1600 ^E	133,0	---	14	---	---	---	---	---
16	1:3,6	---	---	---	---	0,6	---	---	1534 ^E	127,8	---	80	---	---	---	---	---
17	1:1,6 ^F	---	---	---	0,6	---	---	---	2000 ^E	166,5	---	31	---	---	7,0	---	---
18	1:1,6 ^G	---	---	---	0,4	---	---	---	1000 ^E	83,3	---	31	---	---	---	---	---
19	1:3,6	---	---	---	0,84	---	---	---	1000 ^E	83,3	---	65	---	---	---	---	---
20	1:3,6 ^H	---	---	---	0,84	---	---	---	35 ^E	02,92	---	7,0	---	---	---	---	---
21	1:3,6	---	10	---	0,84	---	---	---	1586 ^I	415,3	---	22	---	---	2,0	---	---
22	1:3,6	---	30	---	0,84	---	---	---	204 ^J	142,8	---	13	---	---	---	---	---
23	1:3,6	40	---	---	0,84	---	---	---	216 ^J	151,2	---	52	---	---	---	---	---

TI= Tempo de Irradiação; ^A% m/m em relação à mistura glicerina + DEC; ^BSoma de todos os isômeros;

^C(18":7");

^D(8":12");

^E(5":8");

^F20 mL inicial, adição de 10 mL aos 500 ciclos e mais 15 mL aos 1000 ciclos;

^G20 mL inicial, adição de 10 mL aos 500 ciclos;

^HCom agitação contínua;

^I1000 ciclos (5":8") + 215 (10":7") + 115 (20":12") + 216 (42":8") + 40 (80":10").^J(42":8");

Nas reações realizadas em meio básico o comportamento observado foi bastante diferenciado e basicamente direcionado para a formação do glicerol carbonato (**6**), independentemente da base utilizada, porém, os melhores resultados obtidos foram com o uso de K_2CO_3 (**Figura 30**).

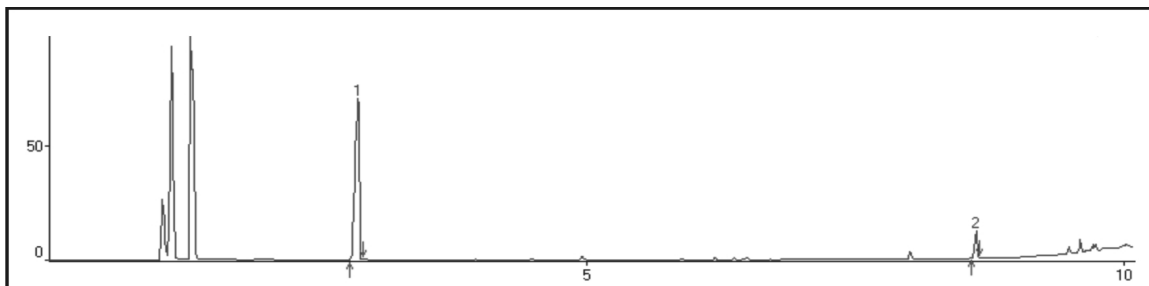


Figura 30: Cromatograma típico dos produtos obtidos pela reação da glicerina com carbonato de dietila em meio básico sob radiação de micro-ondas.

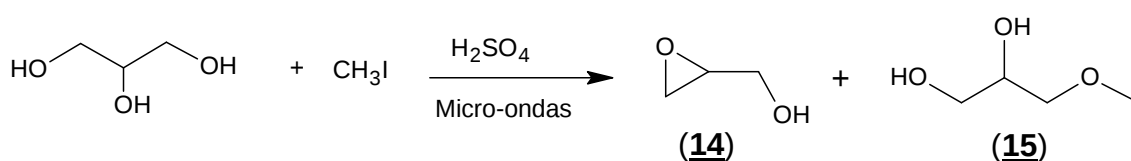
Todas as variações estudadas nas proporções dos reagentes, na quantidade de base, no uso ou não de solventes e no tempo de irradiação de forma contínua ou alternada, mostraram claramente que em meio básico, independente do ciclo e do tempo de irradiação, foi possível a obtenção de forma seletiva e em alta porcentagem o composto (**6**), fornecendo uma boa alternativa de rota sintética para a transformação da glicerina em um potencial aditivo ao biodiesel.

A melhor proporção de catalisador foi em torno de 0,003 mol. O aumento na proporção causou excessiva carbonização da glicerina, embora tenha reduzido o tempo reacional. Os ciclos de emissão influenciaram na carbonização da glicerina e na perda de reagentes. É preciso estudar melhor estas condições, mas aparentemente ciclos mais curtos, 5":8" por exemplo, propiciam melhor controle da temperatura e da reação como um todo. A adição de etanol, embora solubilize a mistura glicerina/ K_2CO_3 , retarda a reação. O uso de etanol como solvente, mesmo na melhor proporção do catalisador retardou a finalização da conversão da glicerina, porém, em experimentos sem solvente a retirada do etanol formado durante a reação deve se controlar, o uso de vácuo constante provoca o arraste de DEC e também acelera a carbonização da amostra.

Não foram apresentados os mecanismos para todos os produtos detectados, pois sua formação ainda está sendo estudada, visto que existe uma grande diferença quando se trabalha com micro-ondas, devido a condições de temperatura extremamente alta juntamente com a intensidade de absorção das ondas por cada um dos reagentes, e por isso não se pode esperar que os produtos sejam formados como seriam em reações químicas clássicas.

4.5 REAÇÕES DA GLICERINA COM IODETO DE METILA

As reações em meio ácido produziram dois compostos (**Esquema 37**). A determinação estrutural dos produtos foi realizada através da análise dos espectros de massa. Entre os picos mostrados no cromatograma (**Figura 31**), o pico 1 em 1,04 minutos é referente ao CO₂, presente na maioria dos reações, o pico 2 em 1,11 minutos é uma mistura dos reagentes iodeto de metila e etanol, o pico 3 em 2,83 minutos é do composto 2-hidroximetil oxirano (**Figura 32**), conhecido como glicidol (**14**), o pico 4 em 6,18 minutos do 3-metóxi-1,2-propanodiol (**15**) (**Figura 33**) e em 8,65 minutos o pico 5 da glicerina remanescente.



Esquema 37: Produtos da reação da glicerina com iodeto de metila em meio ácido.

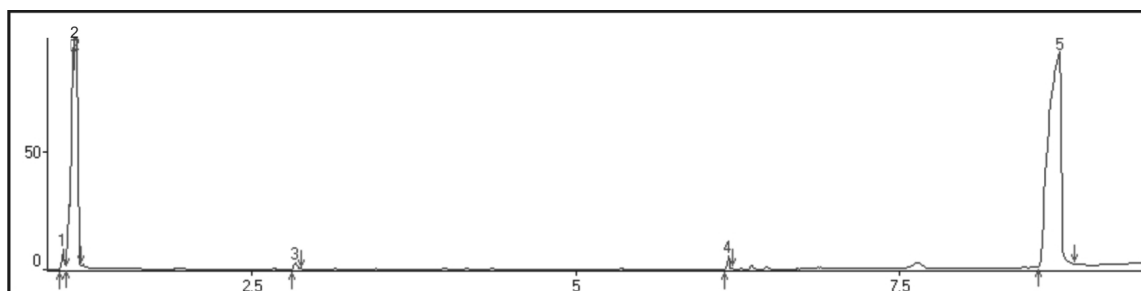
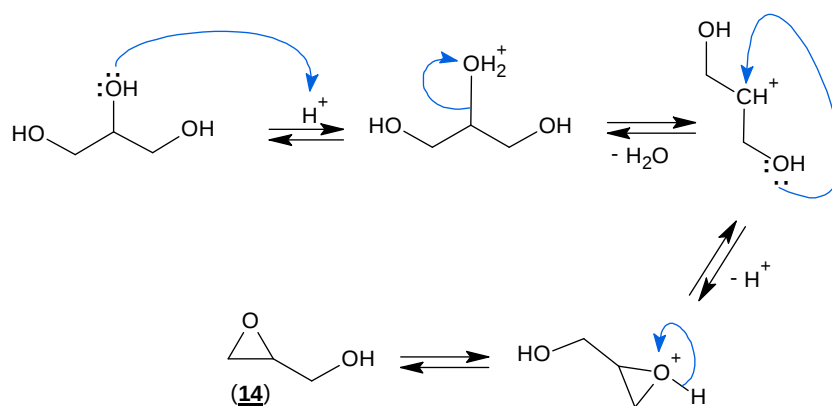


Figura 31: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio ácido sob radiação de micro-ondas.

A formação do composto (**14**) se deu com a desidratação da glicerina em meio ácido, seguida de ciclização, conforme representado na proposta de mecanismo do **Esquema 38**.



Esquema 38: Proposta de mecanismo de formação de (14).

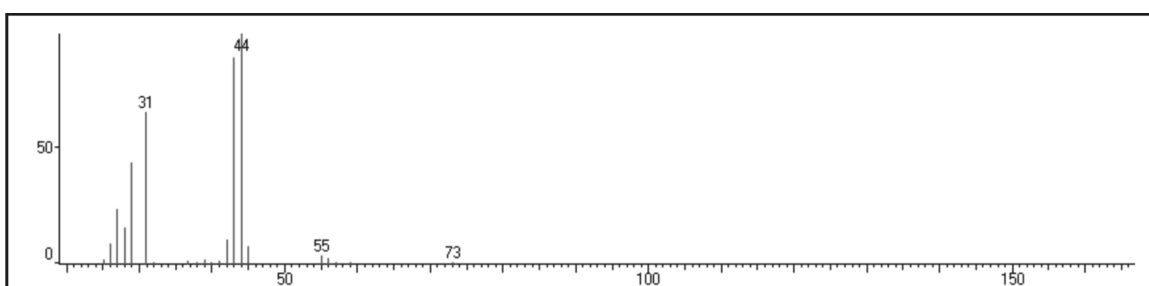
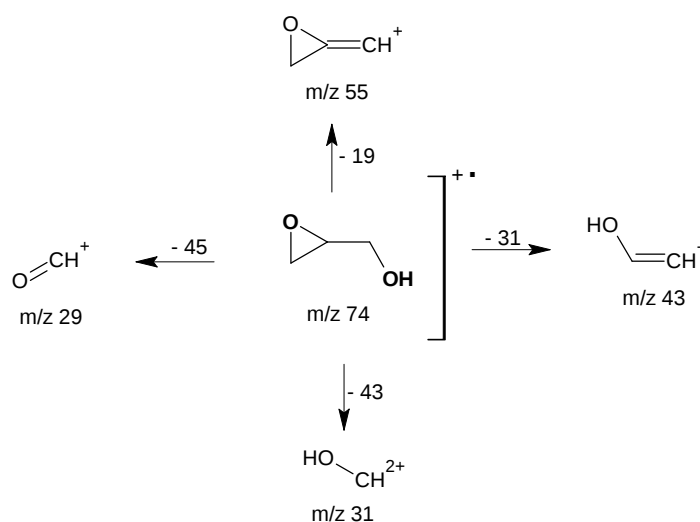
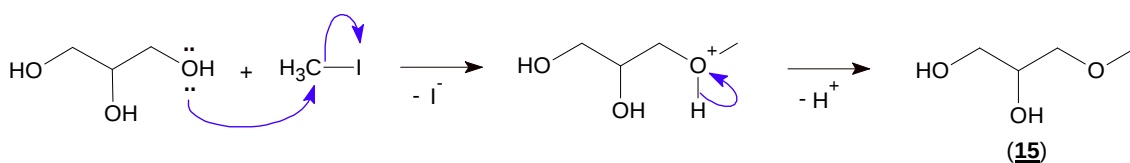


Figura 32: Espectro de massa de (14).



Esquema 39: Proposta de fragmentação para (14).

Uma proposta de mecanismo para (15) está no **Esquema 40**, onde se pode observar a metilação da hidroxila na posição 1 da molécula de glicerina.



Esquema 40: Proposta de mecanismo de formação de **(15)**.

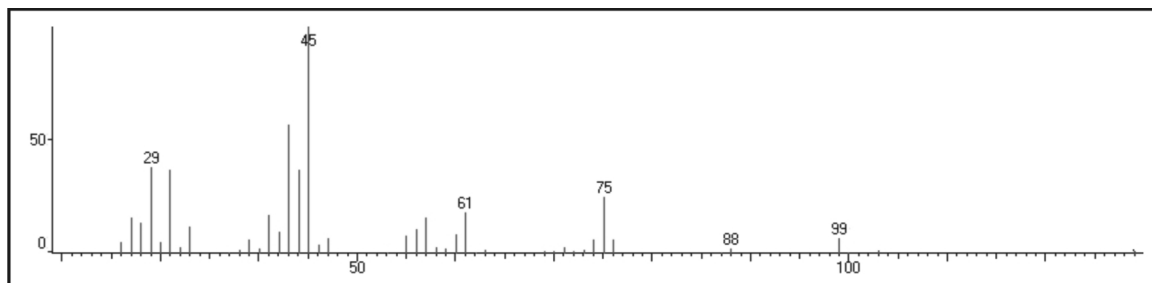
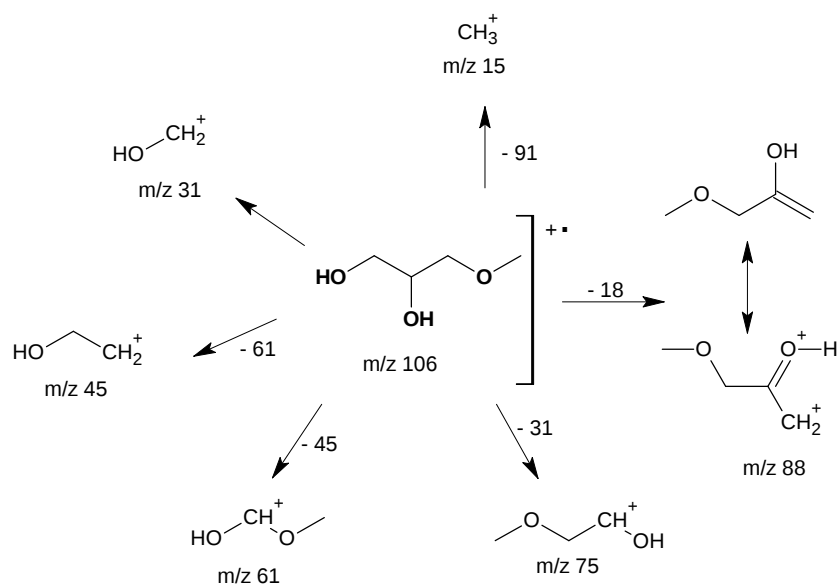


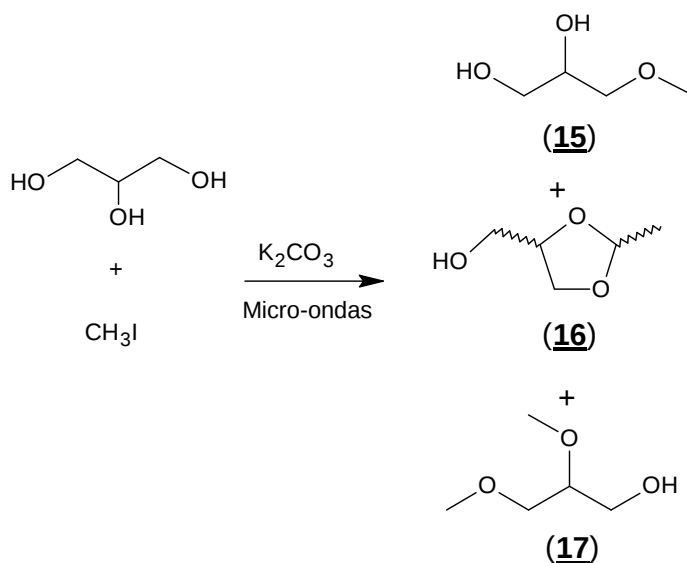
Figura 33: Espectro de massa de **(15)**.



Esquema 41: Proposta de fragmentação para **(15)**.

Já nas reações da glicerina com iodeto de metila em meio básico foi observada uma mistura de 6 produtos (**Esquema 42**). A determinação estrutural realizada por espectrometria de massa com consultas a biblioteca do equipamento e também a biblioteca *Wiley (SCI Finder)* revelou entre eles o dimetilsulfeto (pico 1), oriundo da degradação do DMSO em meio ácido sob irradiação de micro-ondas. O pico 2 em 1,2 minutos é do metanol formado na reação. Os picos 6 e 7 são referentes ao solvente DMSO. Os picos 8 e 9 em 6,6 e 7,0 minutos foram atribuídos aos isômeros cis e trans do composto 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano (**16**). O pico 10 em 7,7 minutos foi atribuído ao composto 3-metoxi-1-propanol (**15**) e o pico 11 em 8,4 minutos é do 2,3-

dimetoxi-1-propanol (**17**). A glicerina que não reagiu aparece em 10,4 minutos (**Figuras 34-36**).



Esquema 42: Produtos da reação da glicerina com iodeto de metila em meio básico.

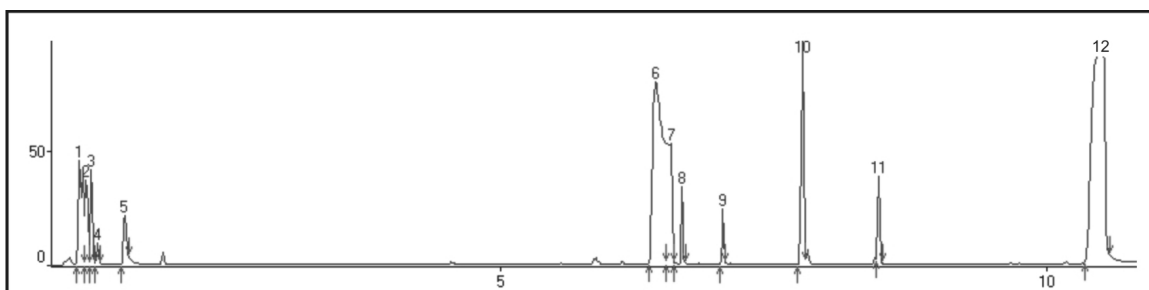


Figura 34: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico sob radiação de micro-ondas.

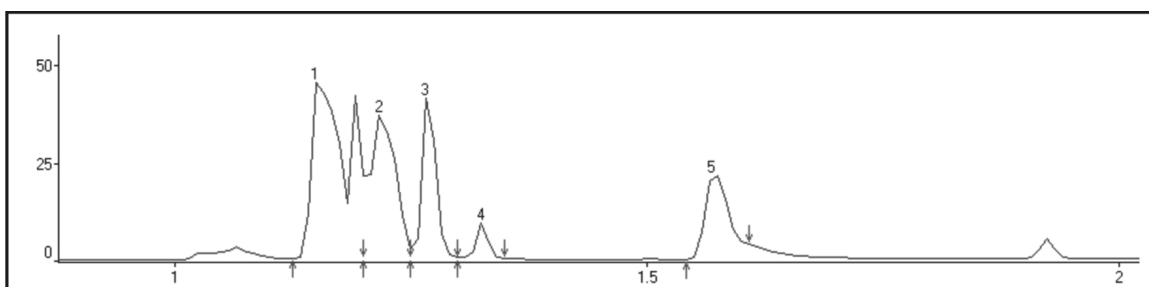


Figura 35: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico, região expandida de 0 a 2 minutos.

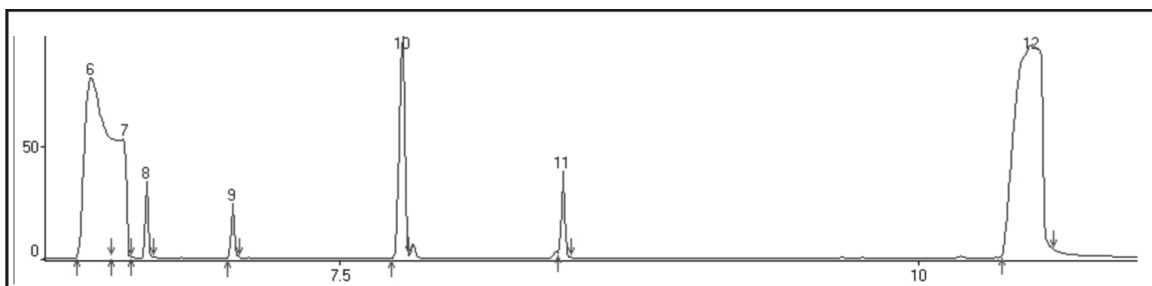


Figura 36: Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico, região expandida a partir de 5 minutos.

No espectro de massa do produto 1, tempo de retenção de 1,1 minutos, observa-se como principais fragmentos os picos de m/z 27, 35, 47 e 62 (**Figura 37**), atribuídos ao dimetilsulfeto.

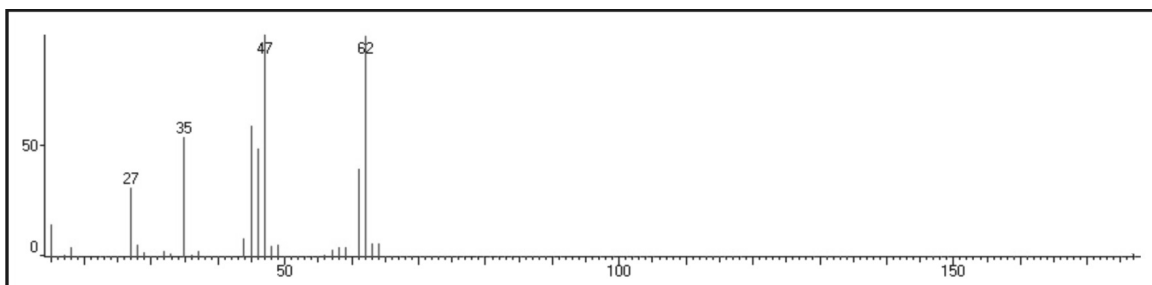


Figura 37: Espectro de massa do dimetilsulfeto.

O espectro de massa do pico 3, no tempo de retenção de 1,267 – 1,275 minutos, apresenta como principais fragmentos os picos de m/z 15 e 31 (pico base) (**Figura 38**), atribuídos ao metanol.

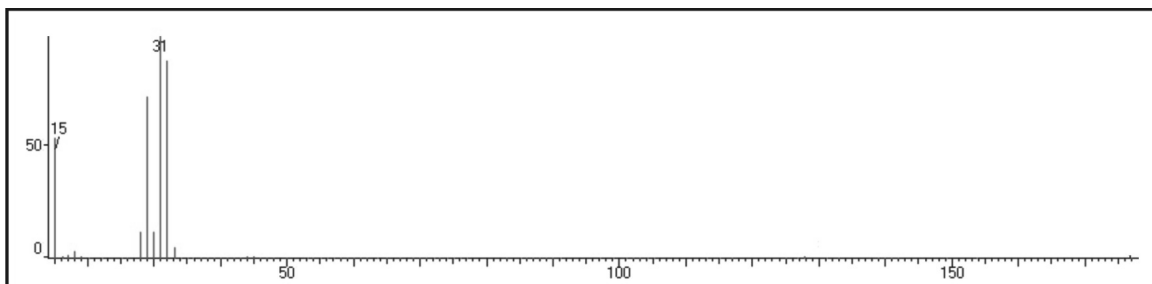


Figura 38: Espectro de massa do metanol.

O espectro de massa dos picos 8 e 9, no tempo de retenção de 6,6 e 7,04 minutos respectivamente, apresenta como principais fragmentos os picos de m/z 15, 31, 43 (pico base), 57, 71, 87, 103 e 117 (**Figura 39**). Uma fragmentação foi proposta

no **Esquema 43** onde se apresentam sinais relativos aos compostos 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolanos, cuja estereoisomeria não foi possível definir (**16**).

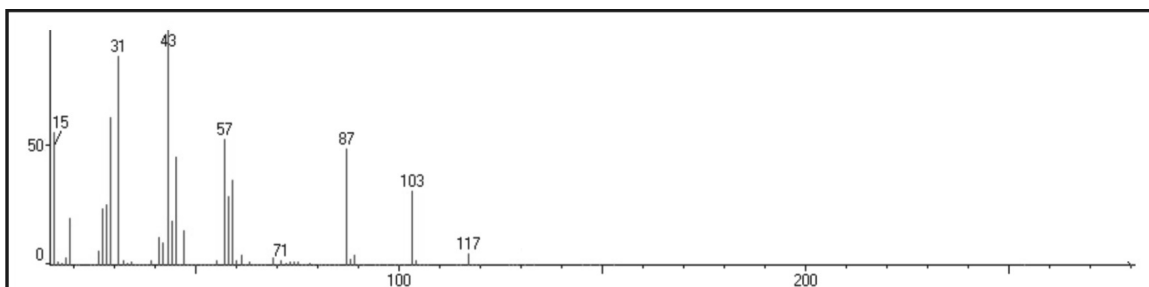
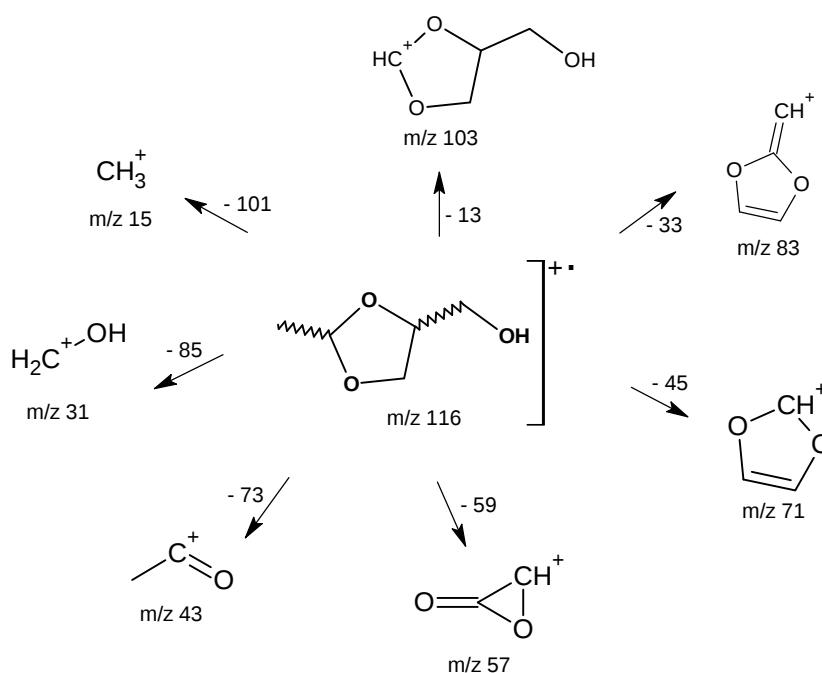


Figura 39: Espectro de massa do 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano (**16**).



Esquema 43: Proposta de fragmentação de (**16**).

No espectro de massa do pico 10, tempo de retenção de 7,76 minutos, observa-se como principais fragmentos os picos de m/z 15, 31, 45 (pico base), 61, 75 e 88, atribuídos ao composto 3-metoxi-1,2-propanodiol (**15**).

Para o pico 11, tempo de retenção de 8,45 minutos, o espectro de massa apresenta como principais fragmentos de m/z 15, 31, 45, 58, 75 (pico base) e 89 (**Figura 40**). Uma fragmentação foi proposta no **Esquema 44** onde se apresenta sinais relativos ao composto 2,3-dimetoxi-1-propanol (**17**).

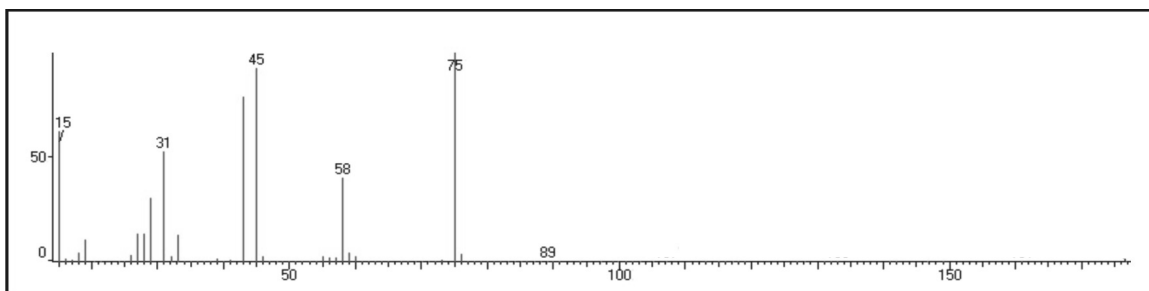
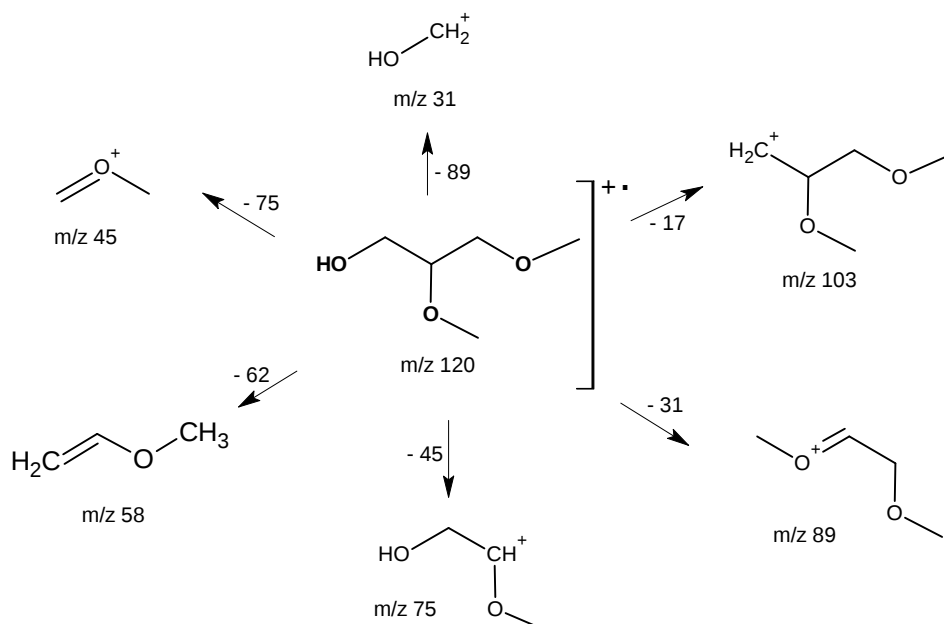
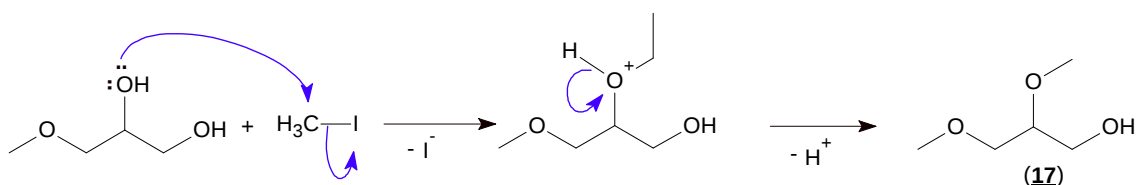


Figura 40: Espectro de massa do 2,3-dimetoxi-1-propanol (**17**)



Esquema 44: Proposta de fragmentação de (**17**).

A reação do composto (**15**) com outra molécula de iodeto de metila formou o composto (**17**), que tem metiladas as hidroxilas 1 e 2 (**Esquema 45**).



Esquema 45: Proposta de mecanismo de formação de (**17**).

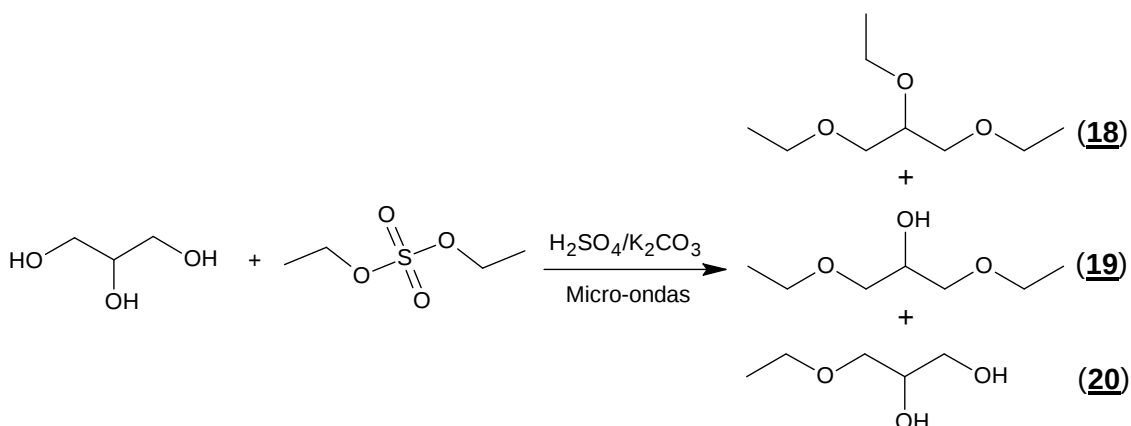
Em ambos os casos o principal problema observado, responsável pela baixa conversão dos éteres metílicos da glicerina, bem como, uma seletividade para o composto trimetilado que nem foi observado, é o baixo ponto de ebulição do iodeto de metila, o que torna difícil de mantê-lo no meio reacional, além de facilitar a

decomposição da glicerina, sobretudo em meio ácido. Uma possível solução é a realização de experimentos em sistema fechado, sob pressão, mas para isto é necessário o desenvolvimento de um reator específico adaptado ao uso de micro-ondas e que suporte pressões positivas e com segurança na realização do processo, pois são grandes as possibilidades de explosão em sistemas fechados com o uso de micro-ondas.

Nestas reações com iodeto de metila houve a formação de glicidol (**14**), um produto oriundo da desidratação da glicerina. Já nas reações em meio básico, observou-se também a formação de metanol e dimetilsulfeto. O álcool pode ser produto da decomposição da glicerina em meio básico. O dimetilsulfeto formado provavelmente é derivado da decomposição de dimetilsulfóxido, que foi usado como solvente na mistura reacional, pois a glicerina e o iodeto de metila são imiscíveis, tanto em meio ácido quanto básico. Os produtos metilados foram obtidos com 25,2 minutos de irradiação. Neste tempo reacional não se detectou a formação do produto trimetilado.

4.6 REAÇÕES DA GLICERINA COM SULFATO DE DIETILA

As reações da glicerina com sulfato de dietila em meio ácido e básico produziram os mesmos 3 produtos (**Esquema 46**), exceto o composto (**12**) que foi detectado apenas em meio básico.



Esquema 46: Produtos da reação da glicerina com sulfato de dietila.

Na determinação estrutural, realizada através da análise dos espectros de massa, identificou-se os fragmentos de m/z 31 (pico base), 45, 59 e 74 atribuídos ao pico 1, identificado como éter etílico, e o pico 2 como sendo o reagente etanol. O

reagente sulfato de dietila aparece no tempo de retenção de 4,3 e a glicerina remanescente em 8,4 minutos, picos 6 e 7, respectivamente (**Figura 41**).

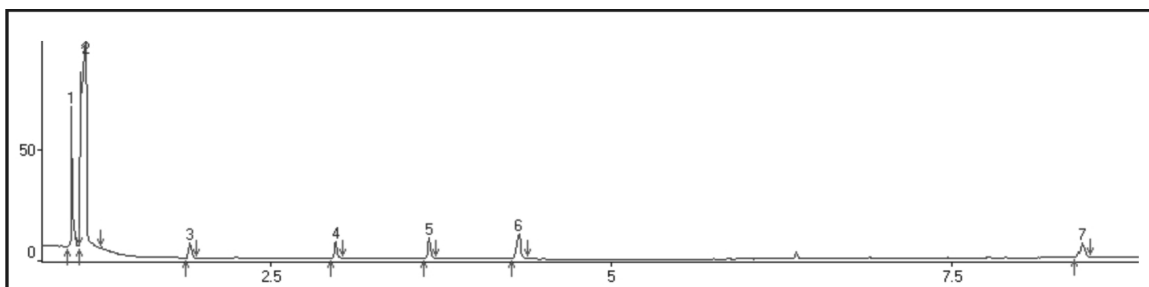
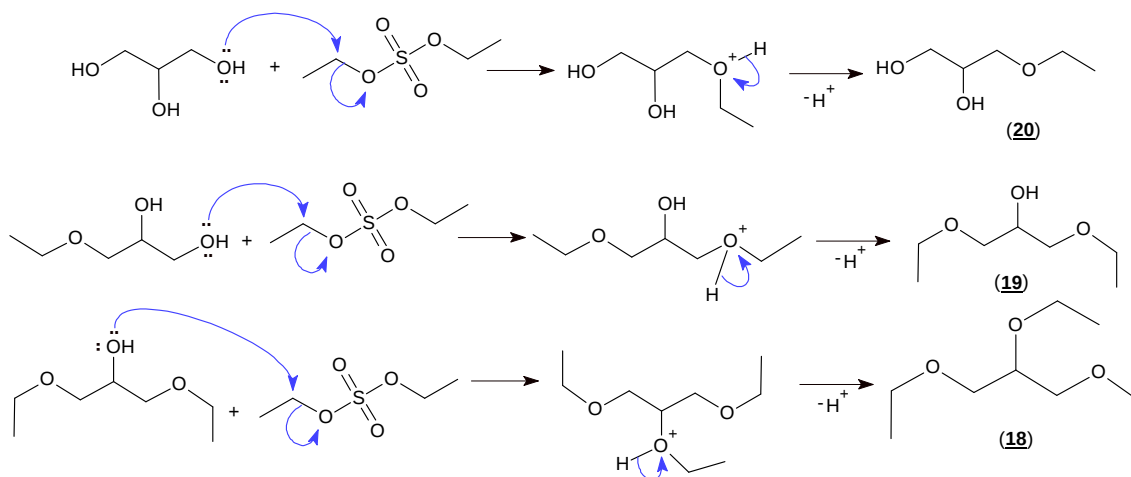


Figura 41: Cromatograma dos produtos da reação entre glicerina e sulfato de dietila em meio ácido sob radiação de micro-ondas.

As reações da glicerina com sulfato de dietila produziram os compostos mono, di e trietilados. Uma proposta de mecanismo mostra as etapas da reação, onde o composto monoetilado é formado pela reação de uma molécula de glicerina com uma de DES. O composto dietilado é formado a partir do composto monoetilado, que sofre outra etilação, e, conseqüentemente, o composto trietilado é formado a partir de uma terceira etilação no composto dietilado (**Esquema 47**).



Esquema 47: Proposta de mecanismo para formação dos compostos **(18)**, **(19)** e **(20)**.

O composto referente ao pico 2 (**Figura 41**), com fragmentos de m/z 28, 45, 59, 61, 73, 88 e 117 foi caracterizado como sendo 2,3-dimetoxi-1,4-dioxano (**12**). O pico 3 apresentou como fragmentos de m/z 29, 45, 61 (pico base), 73, 89, 103 e 117 (**Figura 42**) atribuídos ao 1,2,3-trietoxi-propano (**18**). Uma proposta de fragmentação está apresentada no **Esquema 48**.

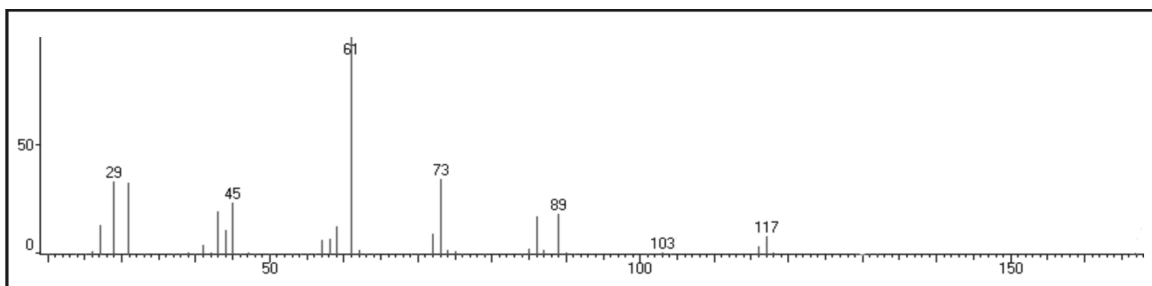
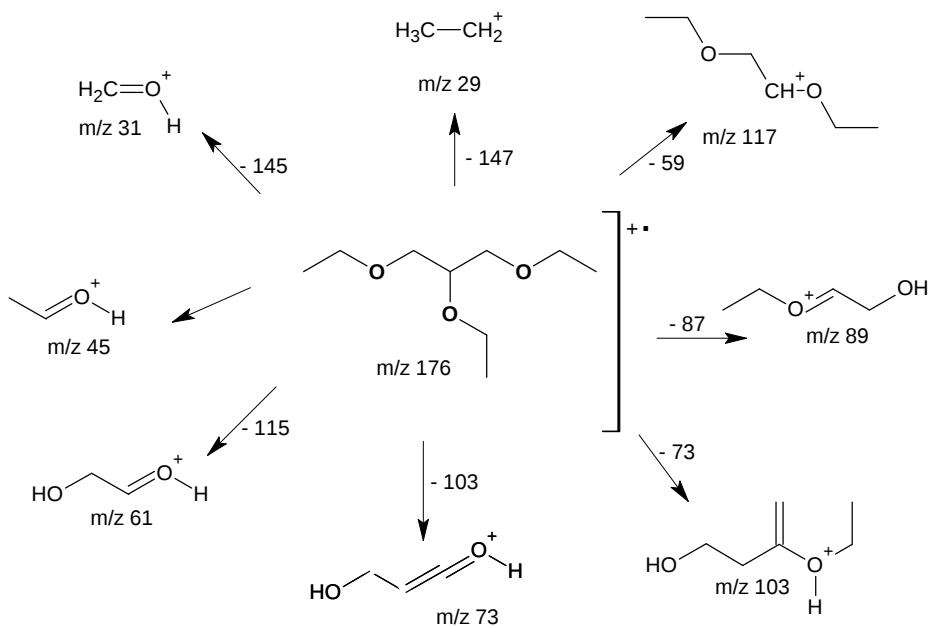


Figura 42: Espectro de massa do 1,2,3-trietoxi-propano (**18**).



Esquema 48: Proposta de fragmentação para (**18**).

O espectro de massa do pico 4 (**Figura 43**) mostra os fragmentos de m/z 31, 43, 61 (pico base), 73, 86, 89 e 102, caracterizando o 2,3-dietoxi-1-propanol (**19**). Uma proposta de fragmentação está apresentada no **Esquema 49**.

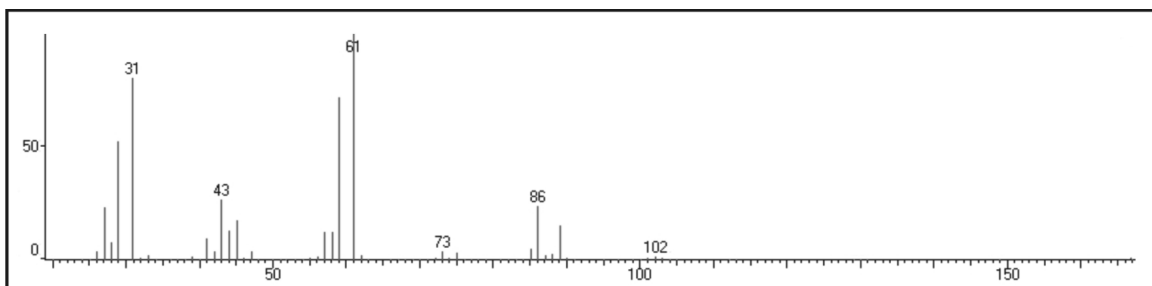
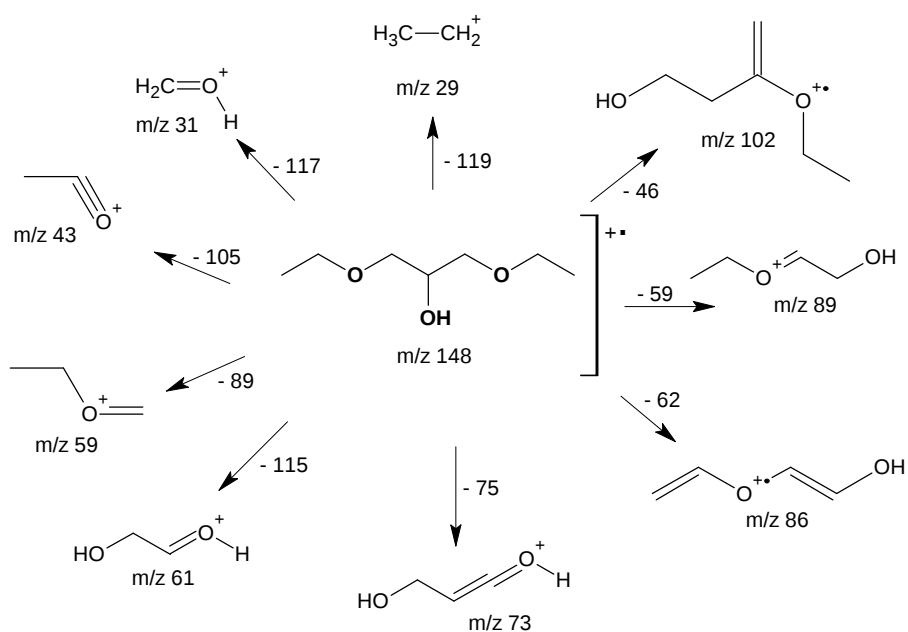


Figura 43: Espectro de massa do 2,3-dietoxi-1-propanol (**19**).



Esquema 49: Proposta de fragmentação para (19).

Para o pico 5, os fragmentos de m/z 29, 43, 61 (pico base), 72, 89, 102 e 117 (Figura 44) compõem a molécula do 3-etoxi-1,2-propanodiol (20). Uma proposta de fragmentação está apresentada no Esquema 50.

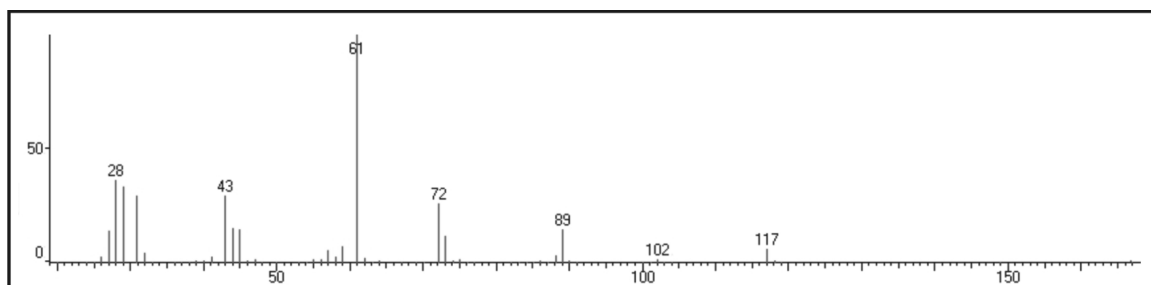
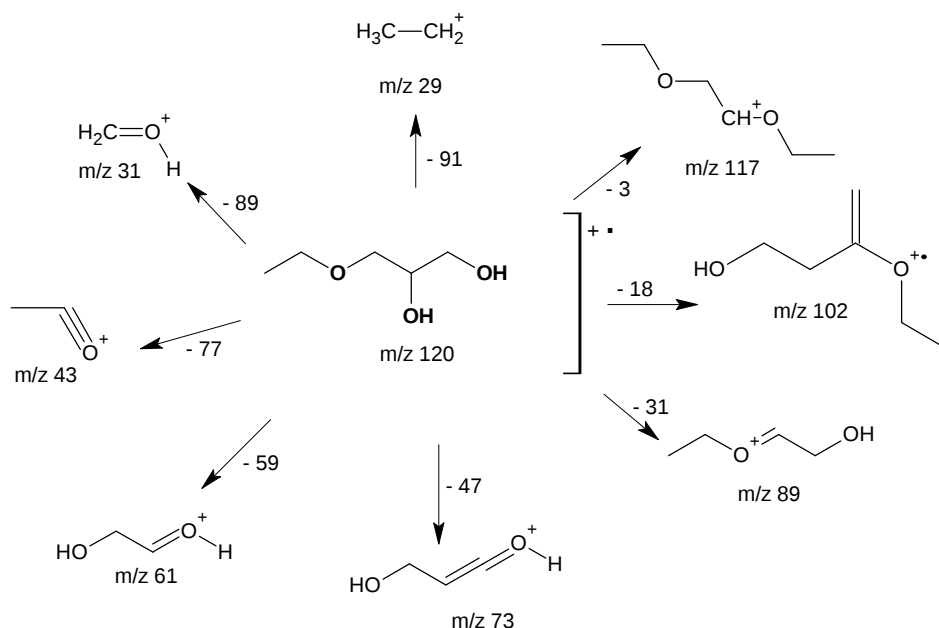


Figura 44: Espectro de massa do 3-etoxi-1,2-propanodiol (20).

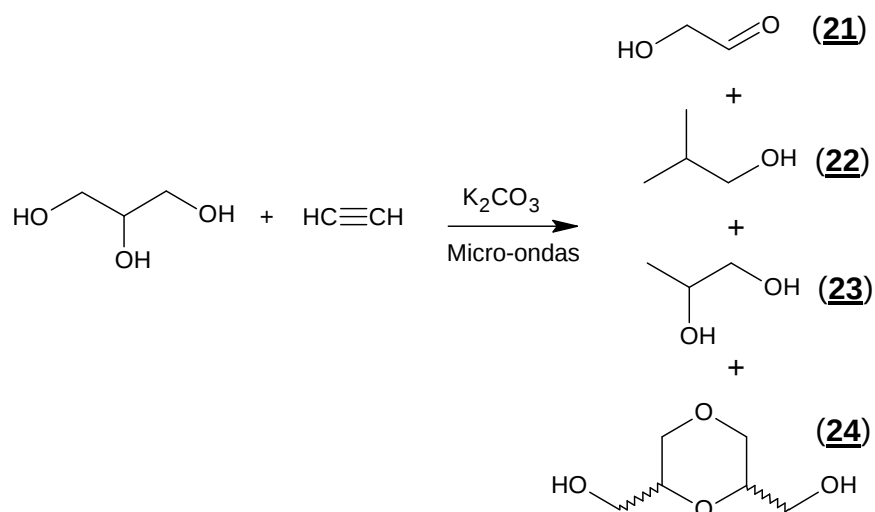


Esquema 50: Proposta de fragmentação para (20).

Nas reações com sulfato de dietila foi possível a obtenção dos produtos mono-, di- e trietilados, conforme desejado. Embora eles tenham sido formados com baixos valores de conversão, o resultado foi satisfatório. Além disso, na reação em meio básico, os produtos foram formados com apenas 1,25 minutos de irradiação.

4.7 REAÇÕES DA GLICERINA COM ACETILENO

As reações da glicerina com acetileno em meio ácido e básico produziram sete produtos (**Esquema 51, Figura 45**). Na determinação estrutural do pico 1, realizada através da análise dos espectros de massa, identificou-se os fragmentos de m/z 18 (pico base), 31, 42, 43, 59 e 60 atribuídos ao composto hidroxí-acetaldeído (**21**) (**Figura 46**). A seguir estão apresentados os espectros de massa dos compostos formados bem como suas propostas de fragmentação.



Esquema 51: Produtos da reação da glicerina com acetileno em meio básico.

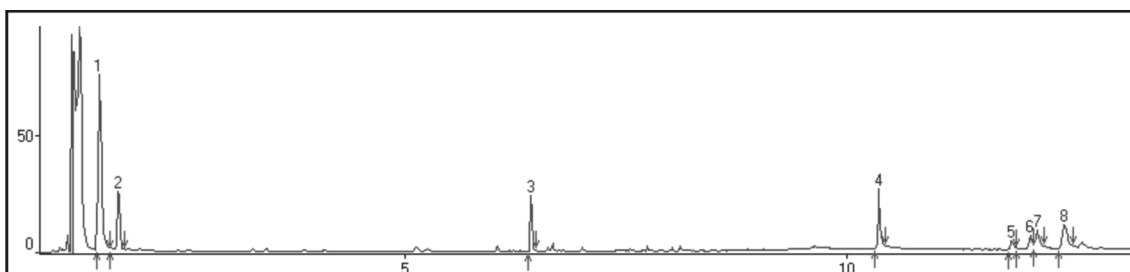


Figura 45: Cromatograma dos produtos da reação da glicerina com acetileno.

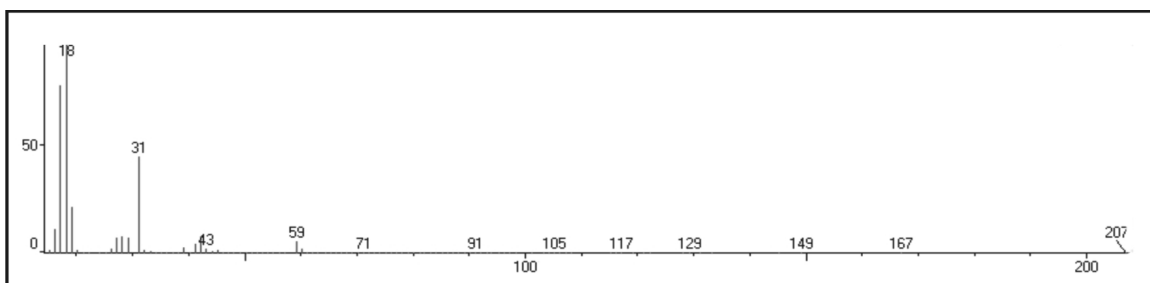
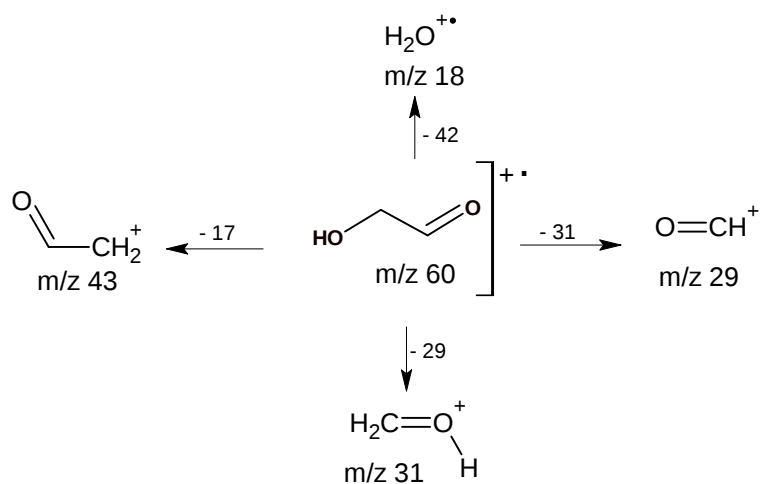


Figura 46: Espectro de massa do hidroxí-acetaldeído (21).



Esquema 52: Proposta de fragmentação para **(21)**.

O pico 2 foi identificado como sendo o 2-metil-1-propanol **(22)**, fragmentos de m/z 27, 31, 33, 41, 42, 43 (pico base), 57 e 74 (**Figura 47**).

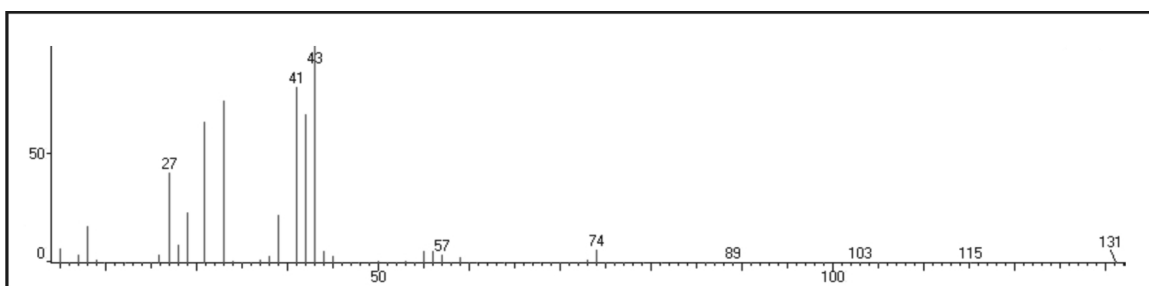
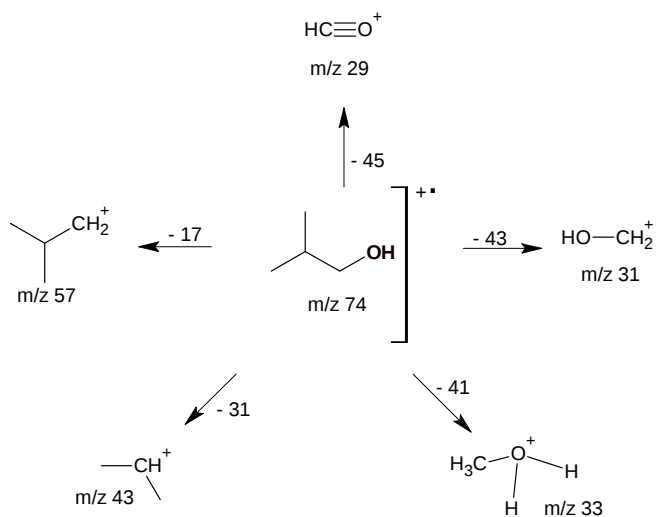


Figura 47: Espectro de massa do 2-metil-1-propanol **(22)**.



Esquema 53: Proposta de fragmentação para **(22)**.

Na determinação estrutural do pico 3 identificou-se os fragmentos de m/z 15, 29, 31, 43, 45 (pico base), e 61 atribuídos ao composto 1,2-propanodiol (**23**) (**Figura 48**).

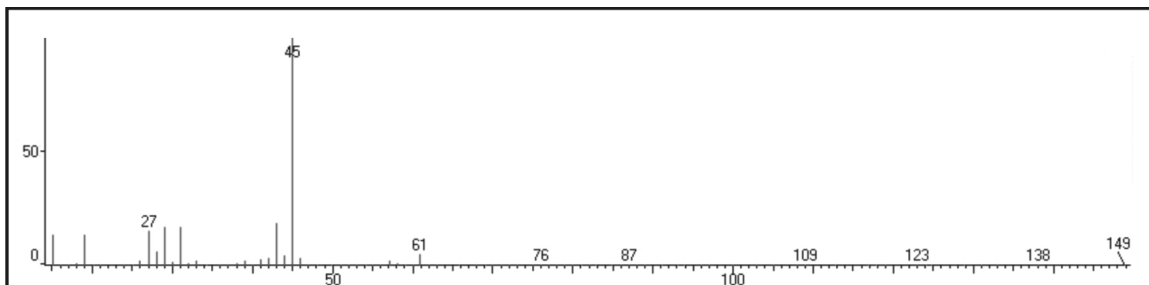
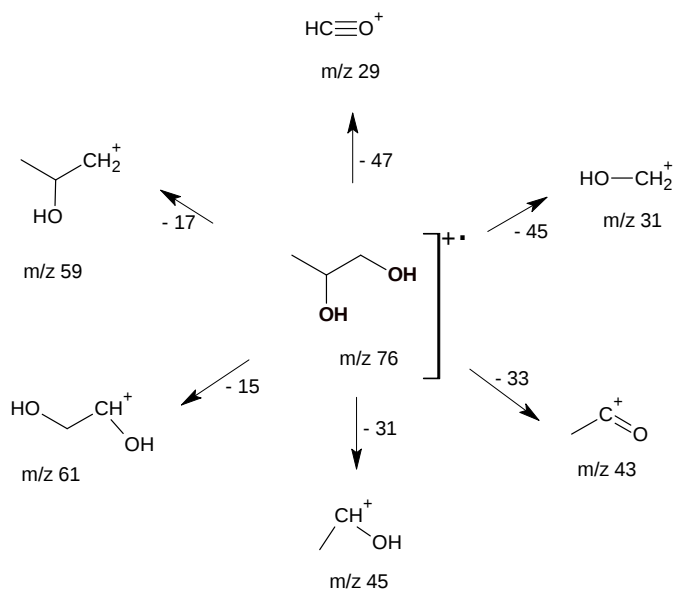


Figura 48: Espectro de massa do 1,2-propanodiol (**23**).



Esquema 54: Proposta de fragmentação para (**23**).

Para a determinação estrutural do pico 4, os fragmentos de m/z 29, 31, 43, 57 (pico base), 73, e 117 do espectro de massa foram atribuídos ao composto 2,6-dimetanol-1,4-dioxano (**24**) e seus possíveis isômeros (**Figura 49** e **Esquema 55**) que apresentam tempos de retenção diferentes no cromatograma e espectros de massas iguais, cuja estruturas estão de acordo com a fragmentação proposta e com o índice de similaridade, porém sem identificação do relativo tempo de retenção com o respectivo isômero.

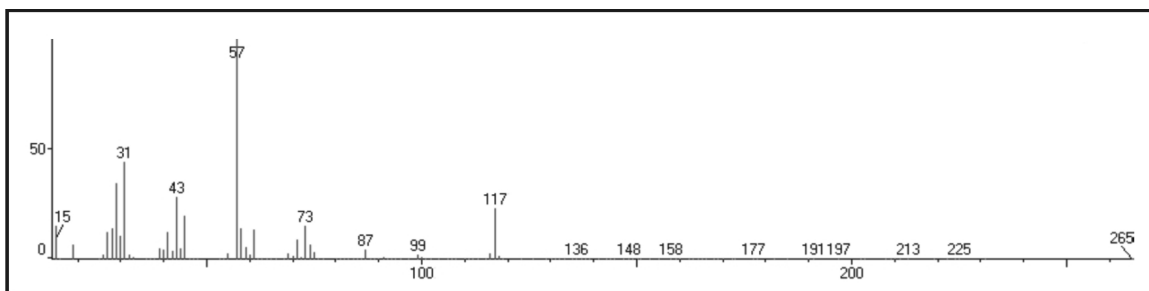
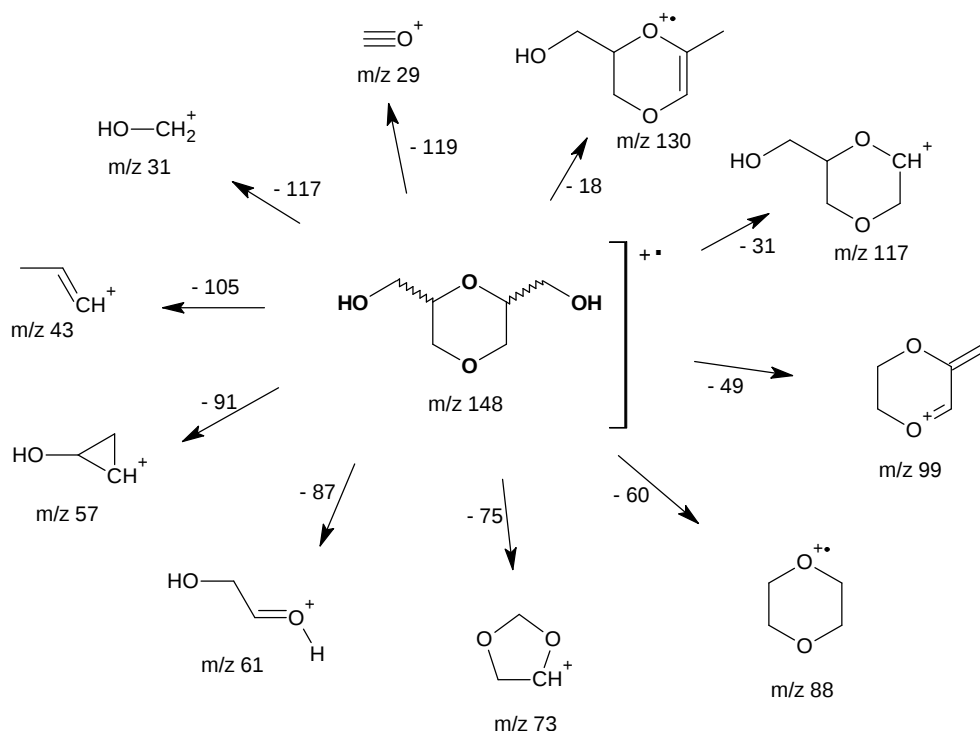
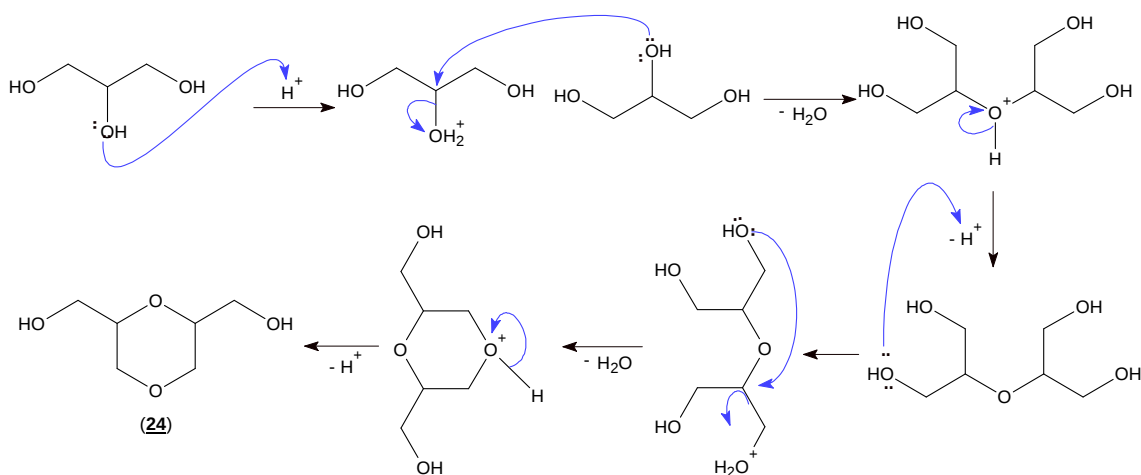


Figura 49: Espectro de massa do 2,6-dimetanol-1,4-dioxano (**24**).



Esquema 55: Proposta de fragmentação para (**24**).

Um mecanismo de formação de (**24**) envolve a protonação da hidroxila central, seguida de condensação de duas moléculas de glicerina, via ataque nucleofílico da hidroxila ligada em carbono da extremidade de uma molécula de glicerina ao carbono central de uma segunda molécula de glicerina, formando o anel de seis membros ramificado (**Esquema 56**).

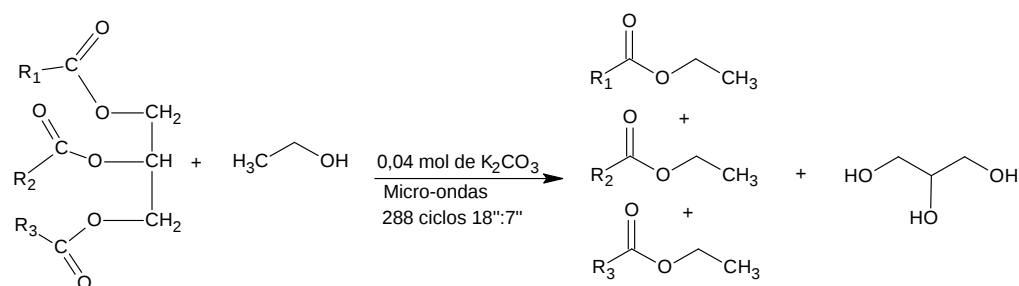


Esquema 56: Proposta de mecanismo de formação de (24).

Em todas as reações com o acetileno, independente do meio não foi observado nenhum produto de reação com a glicerina. Todos os produtos observados são oriundos da degradação da glicerina. A literatura² descreve reações da glicerina com alcenos para a produção de éteres em meio ácido, utilizando sistemas fechados com pressão positiva, um forte indicativo que no caso de reações com acetileno, também uma opção é utilizar frascos reacionais fechados e sob pressão positiva. Tais experimentos não foram realizados, pois, para tanto é necessário a construção de um sistema reacional específico que leve em consideração todos os requisitos de segurança, para evitar e prevenir uma explosão do sistema reacional.

4.8 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E CARBONATO DE GLICERINA EM UMA ÚNICA ETAPA

As reações de transesterificação etílica do óleo de milho e de carbonatação da glicerina foram acompanhadas por espectroscopia de RMN de 1H (Esquema 57) e CG/EM, respectivamente. Na parte superior da **Figura 50** observa-se no espectro de RMN de 1H os sinais em 4,1 a 4,4 ppm da região ampliada relativos aos ésteres do óleo vegetal, e na parte inferior a região ampliada dos ésteres etílicos do biodiesel em 4,1 ppm.



R₁, R₂, R₃= cadeia carbônica do ácido graxo.

Esquema 57: Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel etílico sob irradiação de micro-ondas.

Os cálculos de conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos por RMN de ¹H apresentam como dificuldade o fato de que ocorre uma sobreposição entre o duplo duplete, em 4,2 ppm, referente ao sinal dos hidrogênios glicerídicos e o quarteto, em 4,1 ppm, referente ao sinal dos hidrogênios metilênicos do grupamento etílico do éster. Considerou-se para o cálculo, portanto, a integração da área dos hidrogênios H₁, H₂, e H₄ na equação 8⁵⁷.

$$\%Convers\tilde{a}o = \frac{\frac{4 \times A_1}{3}}{\frac{4 \times A_1}{3} + \frac{A_2 + A_4}{2}} \times 100 \quad \text{(Equação 8)}$$

Onde: A₁= área dos hidrogênios H₁; A₂= área os hidrogênios H₂/H_{2'} e A₄= área dos hidrogênios H₄/H_{4'} (**Figura 50**).

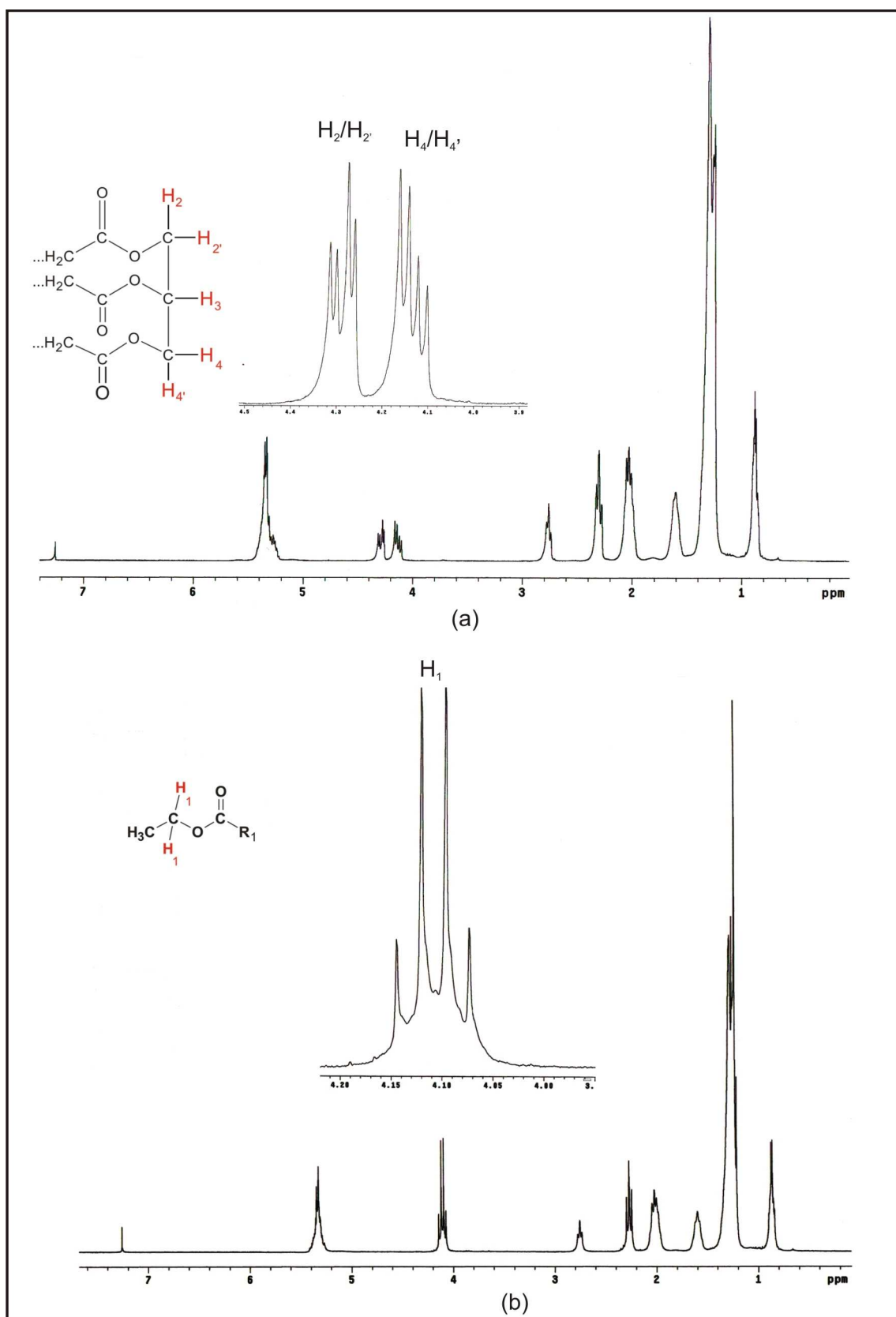


Figura 50: (a) espectro de RMN de ^1H do óleo de milho e região ampliada de 4,1 a 4,4 ppm; (b) espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico e região ampliada em 4,1 ppm.

Após a adição do reagente carbonato de dietila, a formação do carbonato de glicerol na mistura reacional foi monitorada por espectrometria de massa (Método 4). Observa-se no cromatograma (**Figura 51**) a presença do carbonato de glicerina (pico 1) em 2,8 minutos e a glicerina remanescente em 8,6 minutos (pico 3). Os outros sinais são relativos aos ésteres etílicos do óleo de milho.

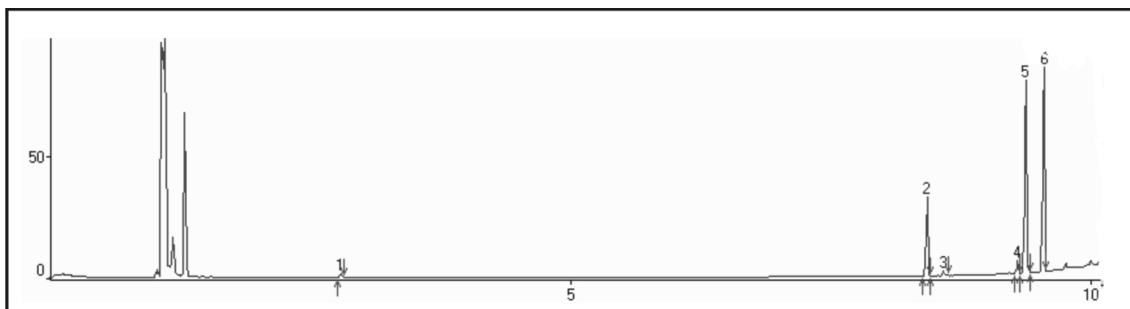


Figura 51: Cromatograma da reação de obtenção de biodiesel etílico e carbonato de glicerina induzida por micro-ondas.

A reação com óleo de milho, etanol e K_2CO_3 produziu biodiesel e após a adição do DEC não houve consumo total da glicerina, contudo boa parte foi convertida em carbonato de glicerol, evidenciando a possibilidade de conversão simultânea de óleo em biodiesel e da glicerina em aditivo do tipo carbonato. A purificação do biodiesel aditivado passou por evaporação do DEC e do etanol em evaporador rotatório, neutralização com HCl, lavagem com água quente e centrifugação. Após a purificação o biodiesel obtido foi submetido à análise por RMN de 1H e em CG/EM, onde não foi mais detectado a presença do carbonato de glicerina, trazendo a tona o fato de que o uso de carbonato de glicerina como aditivo ao biodiesel só será possível mediante a mistura dos mesmos purificados ou, no caso de transformação da glicerina simultaneamente à produção de biodiesel, deve-se adotar uma forma de purificação sem o uso de água. Também em meio ácido os carbonatos se decompõem produzindo CO_2 .

As reações de transformação química da glicerina com propanona, ácido acético, carbonato de dietila, iodeto de metila e sulfato de dietila se mostraram promissoras no que diz respeito a obtenção de um aditivo ao biodiesel. Entretanto, dificilmente poderão ser realizadas simultaneamente com a produção de biodiesel devido a necessidade de etapas de purificação, tanto do biodiesel, quanto do aditivo. Por exemplo, no caso do carbonato de glicerina, este se hidrolisa na etapa de lavagem. Já com ácido acético, não seria possível a reação de transesterificação etílica, pois provavelmente o ácido iria reagir com o etanol ao invés da glicerina. As

reações com iodeto de metila e ácido acético precisam ser mais estudadas para averiguar se otimizando as condições reacionais é possível a obtenção do composto trimetilado, no caso do iodeto de metila, e seletividade para a triacetina, no caso do ácido acético.

CONCLUSÃO

O estudo de reações envolvendo a transformação química da glicerina revelou algumas opções viáveis do ponto de vista de obtenção de um aditivo ao biodiesel, que embora não tenham sido como o esperado, apresentou resultados promissores que precisam ser mais explorados.

Nos experimentos de acetaliação se observou seletividade a apenas um produto, o *solketal* (**1**). O desafio futuro é testar adaptações no reator para retirar a água formada simultaneamente com o produto no curso da reação.

As reações com ácido acético embora tenham consumido praticamente toda a glicerina produziram uma mistura de produtos acetilados (**2**), (**3**), (**4**) e (**5**) contrariando o objetivo inicial de produzir apenas a triacetina (**5**). São necessários novos experimentos buscando a seletividade ao produto triacetilado, inclusive com menores tempos de exposição.

Na maioria das reações estudadas da glicerina com carbonato de dietila em meio ácido observou-se a formação de compostos derivados da decomposição da glicerina, como: 2,4-hidroxi-metil-1,3-dioxolano (**9**), 2-etenil-4-hidroxi-metil-1,3-dioxolano (**10**), 4-hidroxi-metil-1,3-dioxolano (**11**), 2,3-dimetoxi-1,4-dioxano (**12**), 2-etil-4-hidroxi-metil-1,3-dioxolano (**13**), levando preferencialmente para produtos diferentes daqueles desejados.

Todas as variações estudadas nas proporções dos reagentes, na quantidade de base, no uso ou não de solventes e no tempo de irradiação de forma contínua ou alternada, mostraram claramente que em meio básico, independente do ciclo e do tempo de irradiação, foi possível a obtenção de forma seletiva e em alta porcentagem o composto (**6**), fornecendo uma boa alternativa de rota sintética para a transformação da glicerina em um potencial aditivo ao biodiesel.

As reações com sulfato de dietila produziram éter etílico, além dos produtos mono-, di- e tri-eterificados. Os produtos da eterificação eram esperados, mas o éter etílico foi proveniente da reação de decomposição do sulfato de dietila pela sua forte absorção das micro-ondas.

As purificações dos produtos de todas as reações foram difíceis de executar, decorrentes da decomposição térmica e hidrólise no caso do carbonato de glicerina (6) e dos dioxolanos, também em muitos casos os produtos possuem estereoisomeria, exigindo o uso de técnicas como cromatografia de alta eficiência em escala preparativa com colunas específicas.

Em todas as reações estudadas, o fator preponderante para as transformações observadas da glicerina são atribuídas aos altos valores de permissividade dielétrica dos reagentes, como da glicerina, ácido sulfúrico, água, sulfato de dietila, carbonato de dietila, dimetilsulfóxido, acetona, metanol e etanol.

No que diz respeito ao sistema reacional, este se mostrou capaz de realizar as reações em tempos reacionais relativamente curtos. Entretanto, deve passar por ajustes, buscando adaptações que permitam a retirada da água formada, por exemplo, bem como um sistema de refrigeração do tipo *chiller* para evitar perdas de reagentes por evaporação.

O resultado mais promissor, do ponto de vista de obtenção de um aditivo para o biodiesel, foi obtido nas reações com ácido acético e sulfato de dietila, embora precisem ser mais explorados, buscando a formação seletiva do composto triacetilado e do trietoxilado, respectivamente.

Os ciclos de emissão influenciaram na carbonização da glicerina e na perda de reagentes. É preciso estudar melhor estas condições, mas aparentemente ciclos mais curtos, 5":8" por exemplo, propiciam melhor controle da temperatura e da reação como um todo.

As reações de transformação química da glicerina se mostraram promissoras no que diz respeito à obtenção de um aditivo. Entretanto, as condições reacionais precisam ser otimizadas para possibilitar a obtenção seletiva de apenas um produto, para que este possa então ser misturado ao biodiesel como aditivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.
2. FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. Química Nova, vol. 31, No. 6, 1514-1521, 2008.
3. BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: new important derivatives of glycerol. Green Chem., 2008, 10, 13-30.
4. CHANG, C.-S.; WU, P.-L. Synthesis of triglycerides of phenylalkanoic acids by lipase-catalyzed esterification in a solvent-free system. Journal of Biotechnology, 127, 2007, 694-702.
5. BARRAULT, J.; JERÔME, F.; KHARCHAFI, G.; ADAM, I. "One pot" and selective synthesis of monoglycerides over homogenous and heterogeneous guanidine catalysts. Green Chem., 2004, 6, 72-74.
6. BARRAULT, J.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J. M.; VANHOVE, C.; BANCQUART, S. Catalysis and fine chemistry. Catalysis Today, 75, 2002, 177-181.
7. PÉREZ-PARIENTE, J.; DÍAZ, I.; MOHINO, F.; SASTRE, E. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalized mesoporous catalysts. Applied Catalysis A: General, 254, 2003, 173-188.
8. CORMA, A.; HAMID, S. B. A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Lewis and Bronsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. Journal of Catalysis, 234, 2005, 340-347.
9. BREMUS, N.; DIECKELMANN, G.; LUTZ, J.; WOLFGANG, R.; HARTWIG, S. Process for the continuous production of triacetin. US Patent 1983/4381407.
10. MALEIRO, J. A.; VAN GRIEKEN, R.; MORALES, G.; PANIAGUA, M. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. Energy & Fuels, 2007, 21, 1782-1791.
11. GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. Catalysis Today, 133-135, 2008, 673-677.
12. MARQUÉZ-ALVAREZ, C.; SASTRE, E.; PÉREZ-PARIENTE, J.; Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. Topics in Catalysis, Vol. 27, N° 1-4, February 2004.
13. CLACENS, J.-M.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. Applied catalysis A: General, 227, 2002, 181-190.

14. BARRAULT, J.; CLACENS, J. M.; POUILLOUX, Y. Selective oligomerization of glycerol over mesoporous catalysts. *Topics in Catalysis*, Vol. 27, N° 1-4, February 2004.
15. DING, Z.; HAO, A.; WANG, Z. Water-in-gasoline microemulsions stabilized by polyglycerol esters. *Fuel*, 86, 2007, 597-602.
16. SUNDER, A.; HANSELMANN, R.; FREY, H.; MLHAUPT, R. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. *Macromolecules*, 1999, 32 (13), 4240-4246.
17. ROKICKI, G.; RAKOCZY, P.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. *Green Chemistry*, 2005, 7, 529-539.
18. GWON, H.-J.; PARK, H.; KIM, W.-G.; KANG, E.-C.; MIN, K.-H.; AHN, B.-J. Polyurethane-amide adhesive using glycerol and fatty acid. *PCT Int. Appl.* (2004), WO 2004/053012 A1.
19. QUESTE, S.; AUBRY, J.-M.; BAUDUIN, P.; TOURAUD, D.; KUNZ, W. Short chain glycerol 1-monoethers – a new class of green solvo-surfactants. *Green Chemistry*, 2006, 8, 822-830.
20. KESLING, JR.; HAVEN S.; KARAS, L. J.; LIOTTA, JR.; FRANK J. Diesel fuel containing glycerol ether additive. U.S. Patent 1994/5308365.
21. KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*, 306, 2006, 128-133.
22. KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, D.; HÁJEKOVÁ, E.; BAJUS, M. Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*, Vol. 45, 1-2, 2003, 54-57.
23. KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, 294, 2005, 141-147.
24. KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, D.; KASZONYI, A.; BAJUS, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*, 328, 2007, 1-13.
25. GU, Y.; AZZOUZI, A.; POUILLOUX, Y.; JÉRÔME, F.; BARRAULT, J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chemistry (Communication)* 2008, 10, 165-167.
26. HILLION, G.; DELFORT, B.; DURAND, I. Method for producing biofuels, transforming triglycerides into least two biofuel families: fatty acid monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals. US Patent 2007/0283619 A1.
27. DELFORT, B.; DURAND, I.; JAECKER, A.; LACOME, T.; MONTAGNE, X.; PAILLE, F. Diesel fuel compositions containing glycerol acetal carbonates for particulate emission reduction. *Fr. Demande* (2003), FR 2833606 A1, US 2004/0025417 A1.
28. DEUTSCH, J.; A. MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalyzed condensations of glycerol to cyclic acetals. *Journal of Catalysis*, 245, 2007, 428-435.

29. GARCÍA, E.; LACA, M.; PÉREZ, E.; GARRIDO, A.; PEINADO, J. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. *Energy & Fuels*, 2008, 22 (6), 4274-4280.
30. <http://www.sriconsulting.com>, 2007.
31. HEKMAT, D.; BAUER, R.; NEFF, V. Optimization of the microbial synthesis of dihydroxyacetone in a semi-continuous repeated-fed-batch process by in situ immobilization of *Gluconobacter oxydans*. *Process Biochemistry*, 42, 2007, 71-76.
32. PUTNAM, D.; ZELIKIN, A. Dihydroxyacetone-based polymers and preparation thereof. PCT Int. Appl. (2005), WO 2005108457 A1, US Patent 2008/0194786 A1.
33. RAHMAN, M. A.; HUMPHREYS, R. W. R.; WU; SHANG-REN. Method of conditioning fabrics with glyceric acid based biodegradable molecules. Can. Pat. 2151319, 1995.
34. ZHENG, Y.; CHEN, X. SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical Reviews*, 2008, 108, 5253-5277.
35. PAGLIARO, C.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA PINA, C. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International*. Ed. 2007, 46, 4434-4440.
36. ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORES, C. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: the role of the catalyst, solvent and reactions conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 257, 2006, 149-153.
37. BALLIVET-TKATCHENKO, D.; CHAMBREY, S.; KEISKI, R.; LIGABUE, R.; PLASSERAUD, L.; RICHARD, P., TURUNEN, H. Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: characterization of a key organotin oxide intermediate. *Catalysis Today*, 115, 2006, 80-87.
38. MOULOUGUI, Z.; CLAUDE, S.; YOO, J-W.; GASET, A. Method for preparing glycerol carbonate. Eur. Pat. Appl. 1999, US Patent 2000/006025504A.
39. TELES, J. H.; RIEBER, N.; HARDER, W. Preparation of glyceryl carbonate. Eur. Pat. Appl. 1994, US Patent 1994/5359094.
40. VIEVILLE, C.; YOO, J. W.; PELET, S.; MOULOUGUI, Z. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catalysis Letters*, 56, 1998, 245-247.
41. DALL'OGGIO, E. L. Reações de hexacloroacetona com nucleófilos de nitrogênio, enxofre e oxigênio: efeitos de ultra-som e micro-ondas. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002, Florianópolis/SC, Brasil.
42. LIDSTROM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron* 57, nº58 9, 2001, 9225-9283.
43. GALEMA, S. A. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, 1996, volume 26, 233-238.

44. BAGHURST, D. R.; MINGOS, D. M. P. Superheating effects associated with microwave dielectric heating. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 674-677.
45. GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, 1998, 27, 213-224.
46. RODRIGUES, V. Desenvolvimento de nova tecnologia para a produção de biodiesel em meio ácido com indução por micro-ondas. Cuiabá: UFMT, 2009. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental). Universidade Federal de Mato Grosso, 2009, Cuiabá/MT, Brasil.
47. SALMORIA, G. V. O uso da energia de micro-ondas em reações orgânicas. Florianópolis: UFSC, 1996. Dissertação (Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 1996, Florianópolis/SC, Brasil.
48. BOWMAN, M. D.; HOLCOMB, J. L.; KORMOS, C. M.; LEADBEATER, N. E.; WILLIAMS, V. A. Approaches for scale-up of microwave-promoted reactions. *Organic Process Research & Development*, 2008, 12, 41-57.
49. BARNARD, T. M.; LEADBEATER, N. E.; BOUCHER, M. B.; STENCEL, L. M.; WILHITE, B. A. Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 1777-1781.
50. SHIEH, W-C.; DELL, S.; REPIC, O. Large scale microwave-accelerate esterification of carboxylic acids with dimethyl carbonate. *Tetrahedron Letters* 43, 2002, 5607-5609.
51. HORIKOSHI, S.; IIDA, S.; KAJITANI, M.; SATO, S.; SERPONE, N. Chemical reactions with a novel 5,8 GHz microwave apparatus. 1. Characterization of properties of common solvents and application in a Diels-Alder organic synthesis. *Organic Process Research & Development*, 2008, 12, 257-263.
52. METAXAS, A. C.; MEREDITH, R. J. *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd., 1983.
53. WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. *Spectroscopy methods in organic chemistry*. Fourth Edition. McGraw-Hill, 1987.
54. SALMORIA, G. V.; DALL'OGGIO, E. L.; ZUCCO, C. Aromatic nucleophilic substitutions under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*, 39, 1998, 2471-2474.
55. DEAN, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Company: New York, 1985.
56. DALL'OGGIO, E. L. e colaboradores; Relatório Final do projeto "Avaliação da Viabilidade Técnica – Testes de Aplicação do Biodiesel e Misturas Óleo Diesel/Transesterificação Induzida por Microondas", FINEP/UFMT, 2008.
57. GONZALEZ, W. A.; GARÇÃO, C. E.; VELLOSO, M. Transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu/PR, 2005.

ANEXO

Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel no Estado de Mato Grosso.

Empresa	Município	*Capacidade Anual Estimada ⁽¹⁾ (m³/ano)
ADM do Brasil Ltda.	Rondonópolis	245.520,00
AGRENCO Bioenergia Indústria e Comércio de Óleos e Biodiesel Ltda.	Alto Araguaia	235.294,10
AGROSOJA - Comércio e Exportação de Cereais Ltda.	Sorriso	28.800,00
ARAGUASSÚ Óleos Vegetais Indústria e Comércio Ltda.	Porto Alegre do Norte	36.000,00
BARRALCOOL - Usina Barrálcool S.A	Barra do Bugres	58.823,50
BIO ÓLEO Indústria e Comércio de Biocombustíveis Ltda	Cuiabá	3.600,00
BIOCAMP Indústria e Comércio importação e Exportação de Biodiesel Ltda.	Campo Verde	55.440,00
BIOPAR Produção de Biodiesel Parecis Ltda.	Nova Marilândia	8.400,00
CAIBIENSE - Transportadora Caibiense Ltda.	Rondonópolis	5.400,00
CLV Indústria e Comércio de Biodiesel Ltda.	Colider	36.000,00
COMANDOLLI - Transportadora Comandolli Ltda.	Rondonópolis	3.600,00
COOAMI - Cooperativa Mercantil e Industrial dos Produtores de Sorriso Ltda.	Sorriso	3.600,00
COOMISA - Cooperativa Mista Sapezalense	Sapezal	4.320,00
COOPERBIO - Cooperativa Mercantil e Industrial dos Produtores Luverdenses	Lucas do Rio Verde	1.440,00
COOPERBIO – Cooperativa de Biocombustíveis	Cuiabá	122.400,00
COOPERFELIZ - Cooperativa Mercantil e Industrial dos Produtores de Feliz Natal	Feliz Natal	2.400,00
FIAGRIL Agromercantil Ltda.	Lucas do Rio Verde	147.585,60
KGB - Indústria e Comércio de Biocombustível KGB Ltda.	Sinop	1.800,00
RENOBRÁS Indústria Química Ltda.	Dom Aquino	7.200,00
SSIL - Sociedade Sales Industrial Ltda.	Rondonópolis	1.800,00
TAUÁ Biodiesel Ltda.	Nova Mutum	36.000,00
USIBIO Indústria e Comércio de Biocombustíveis do Centro-oeste Ltda.	Sinop	7.200,00
VERMOEHLEN & Vermoehlen Ltda.	Rondonópolis	1.800,00
		1.054.423,20

Data da última atualização: 20/07/2009.

*360 dias de operação.

NOTA (1) A capacidade anual já contempla as restrições impostas pelos órgãos ambientais competentes.

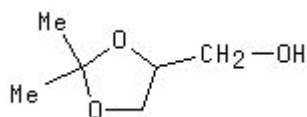
Fonte: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/capacidade_plantas.asp. Acesso em julho de 2009.

APÊNDICE

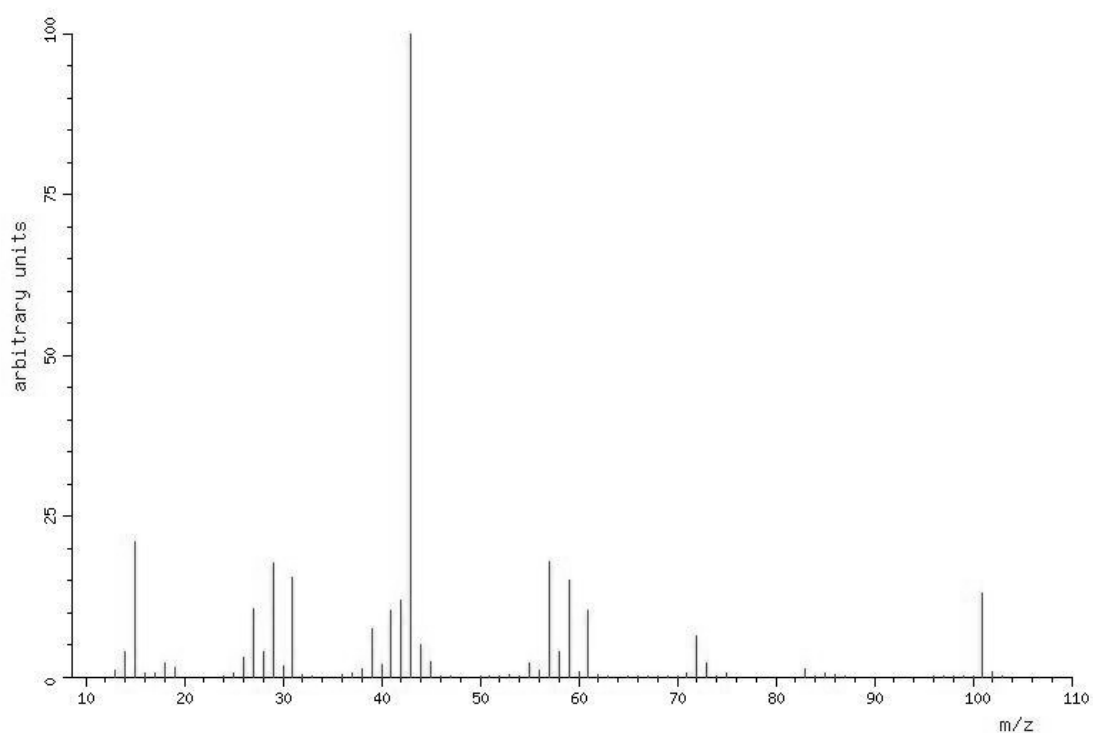
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 100-79-8

Formula: C₆H₁₂O₃



CA Index Name: 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-070851-0

Nominal Mass: 132

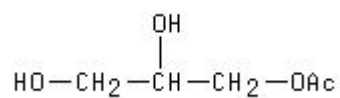
Number of Peaks: 67

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

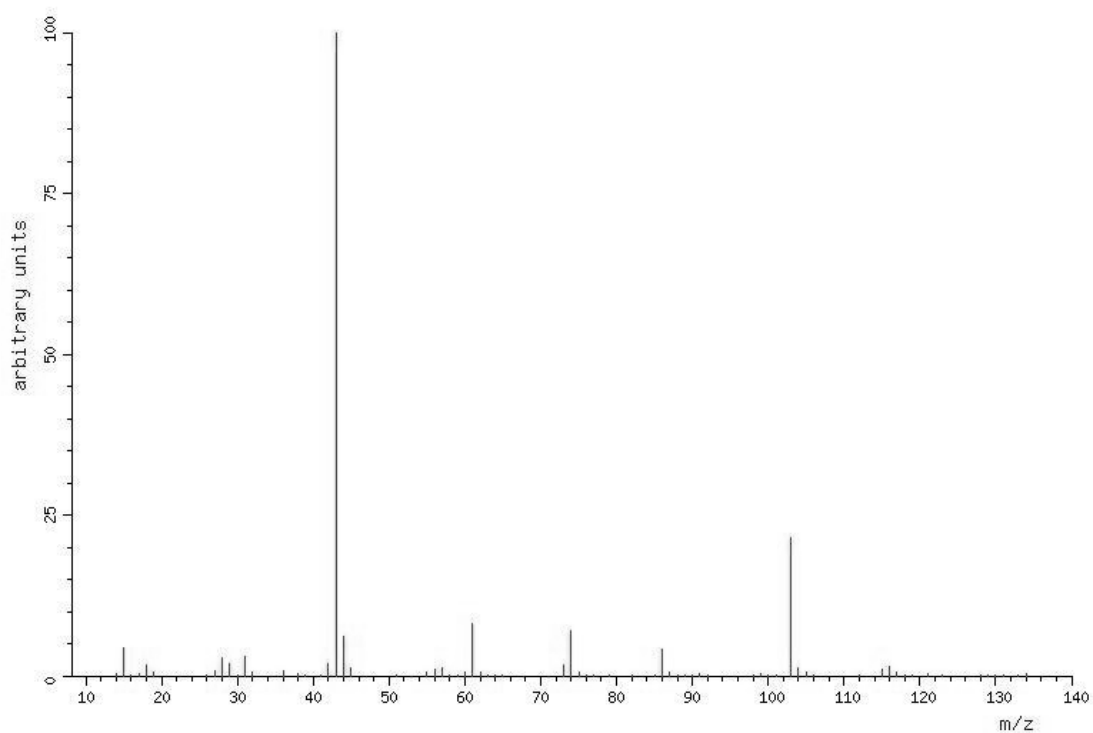
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 106-61-6

Formula: $C_5H_{10}O_4$



CA Index Name: 1,2,3-Propanetriol, 1-acetate



Spectrum ID: ID_WID-DLO-006270-4

Nominal Mass: 134

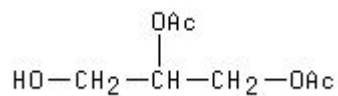
Number of Peaks: 70

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

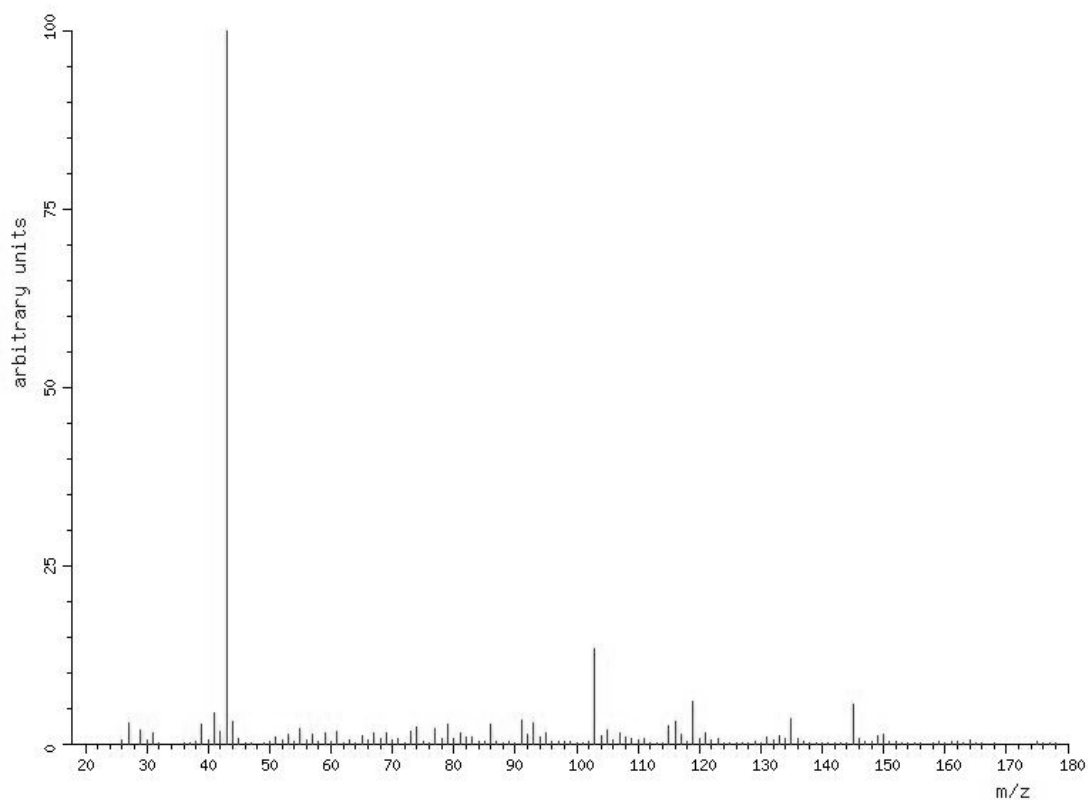
Experimental Property Values

Registry Number: 102-62-5

Formula: $C_7H_{12}O_5$



CA Index Name: 1,2,3-Propanetriol, 1,2-diacetate



Spectrum ID: 8_LMCM-96168-555F

Nominal Mass: 176

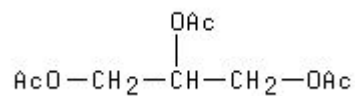
Number of Peaks: 140

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

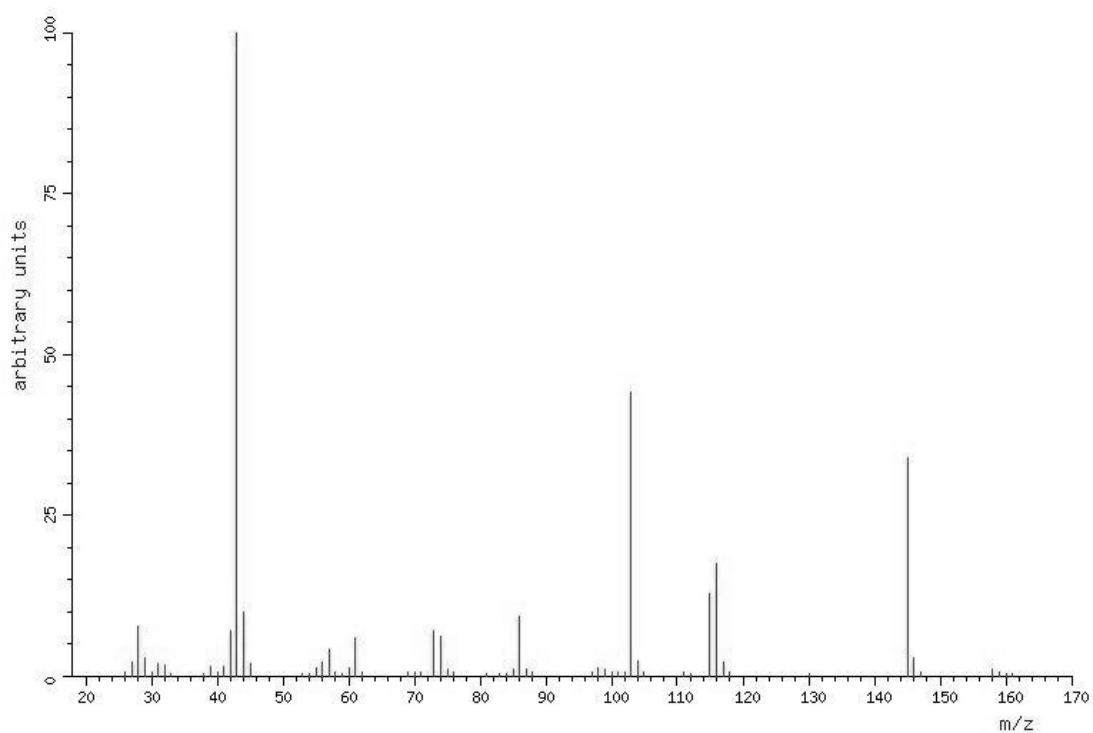
Experimental Property Values

Registry Number: 102-76-1

Formula: C₉H₁₄O₆



CA Index Name: 1,2,3-Propanetriol, 1,2,3-triacetate



Spectrum ID: ID_WID-DLO-075456-3

Nominal Mass: 218

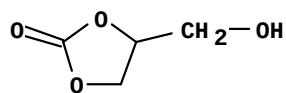
Number of Peaks: 63

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

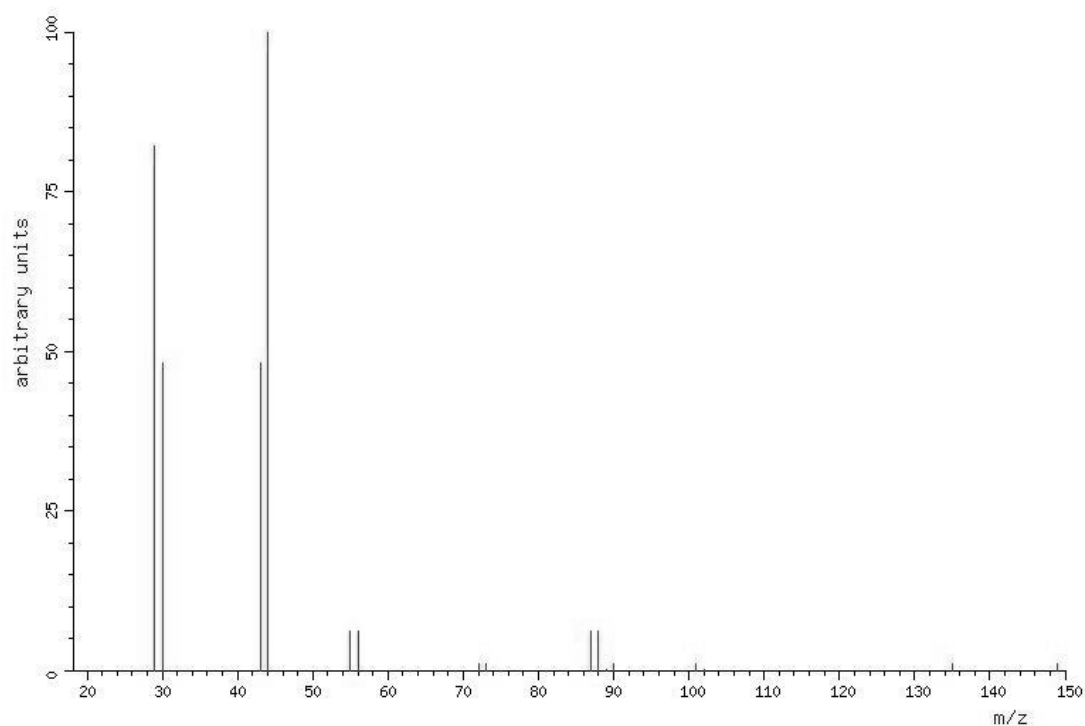
Experimental Property Values

Registry Number: 931-40-8

Formula: $C_4H_6O_4$



CA Index Name: 1,3-Dioxolan-2-one, 4-(hydroxymethyl)-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-080779-4

Nominal Mass: 118

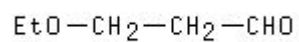
Number of Peaks: 16

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

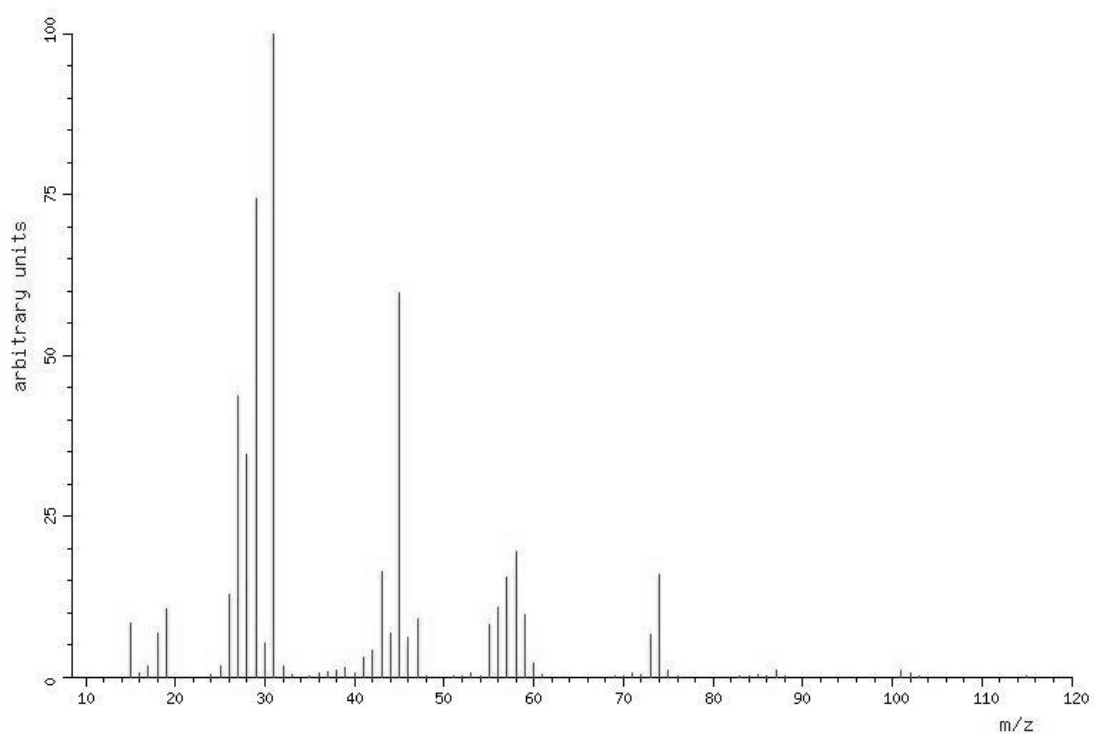
Experimental Property Values

Registry Number: 2806-85-1

Formula: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$



CA Index Name: Propanal, 3-ethoxy-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-001929-4

Nominal Mass: 102

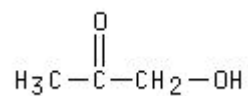
Number of Peaks: 58

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

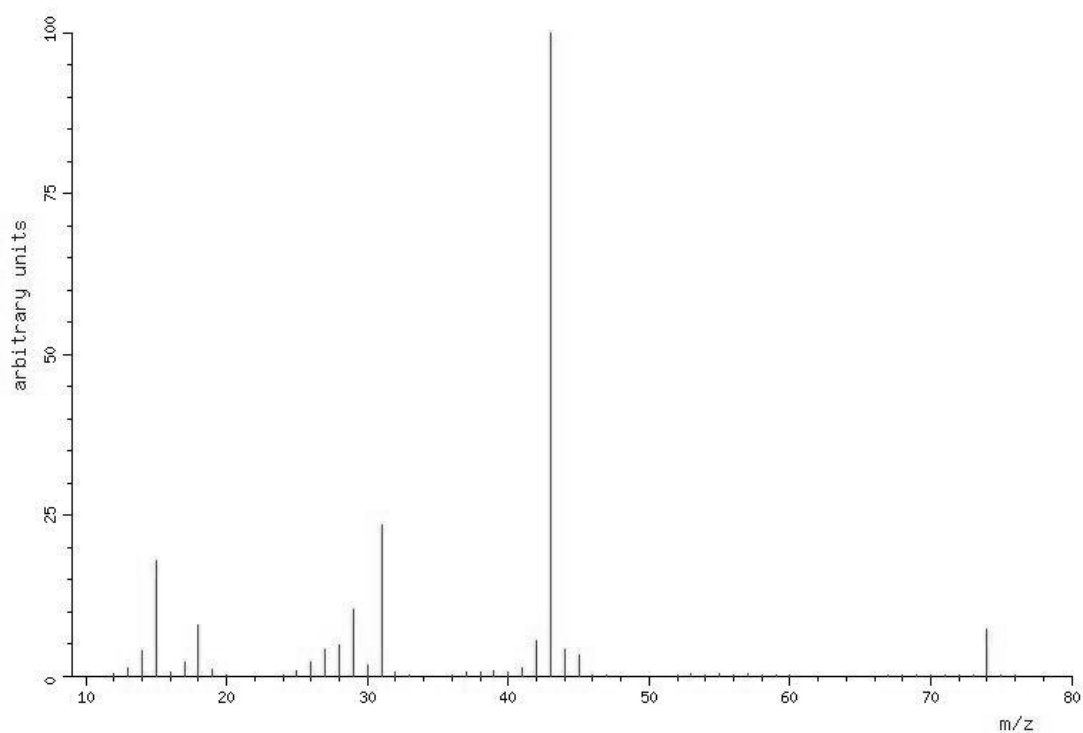
Experimental Property Values

Registry Number: 116-09-6

Formula: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$



CA Index Name: 2-Propanone, 1-hydroxy-



Spectrum ID:

ID_WID-DLO-067702-1

Nominal Mass:

74

Number of Peaks:

50

Source:

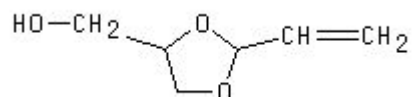
Spectral data were obtained from Wiley Subscription

Services, Inc. (US)

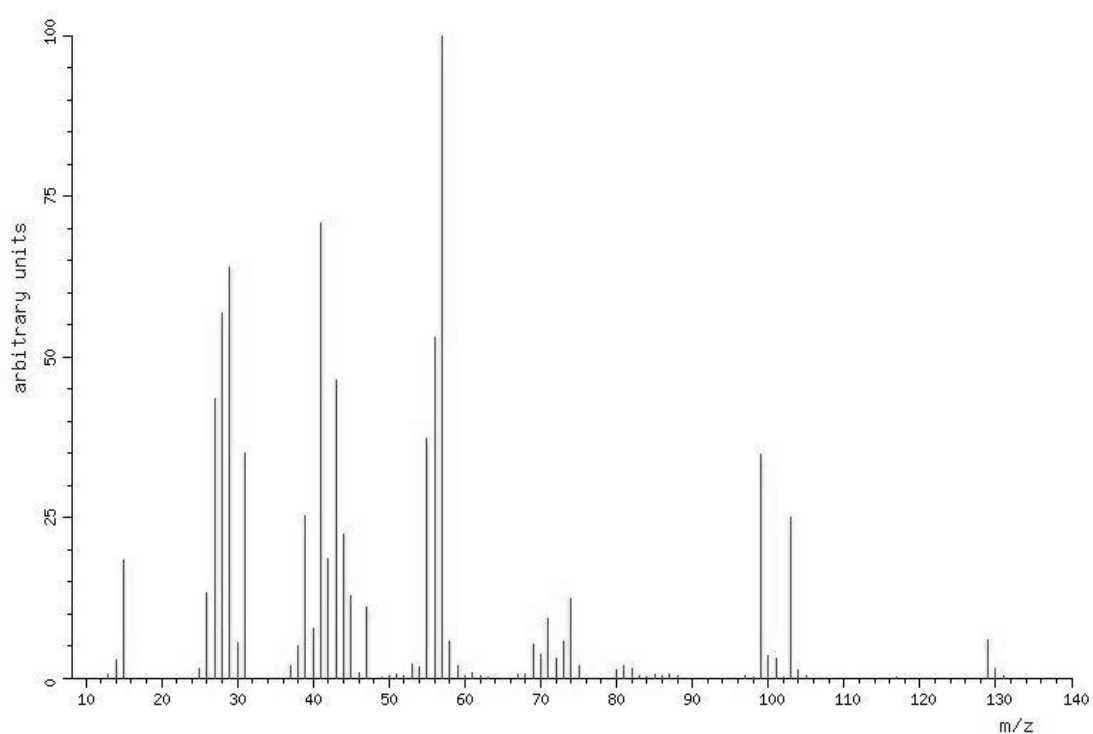
Experimental Property Values

Registry Number: 4313-32-0

Formula: $C_6H_{10}O_3$



CA Index Name: 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2-ethenyl-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-005616-6

Nominal Mass: 130

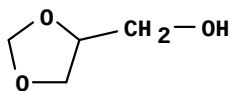
Number of Peaks: 67

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

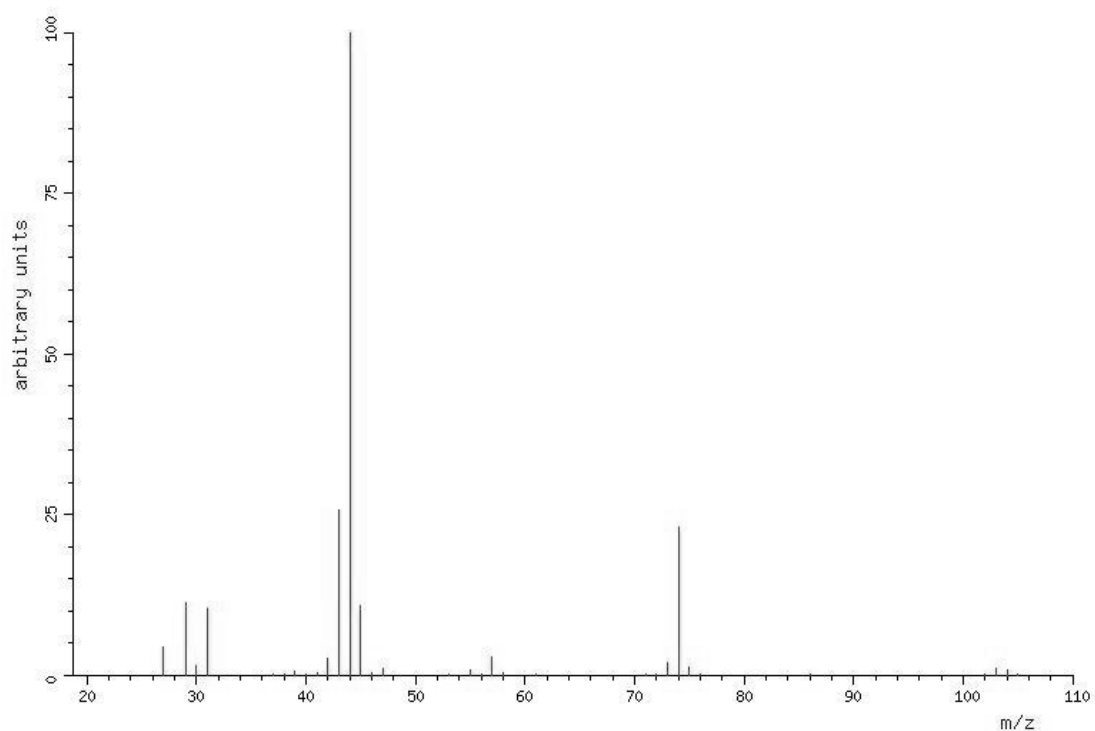
Experimental Property Values

Registry Number: 5464-28-8

Formula: C₄H₈O₃



CA Index Name: 1,3-Dioxolane-4-methanol



Spectrum ID:

ID_WID-DLO-080144-5

Nominal Mass:

104

Number of Peaks:

32

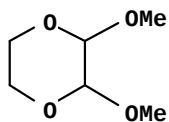
Source:

Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

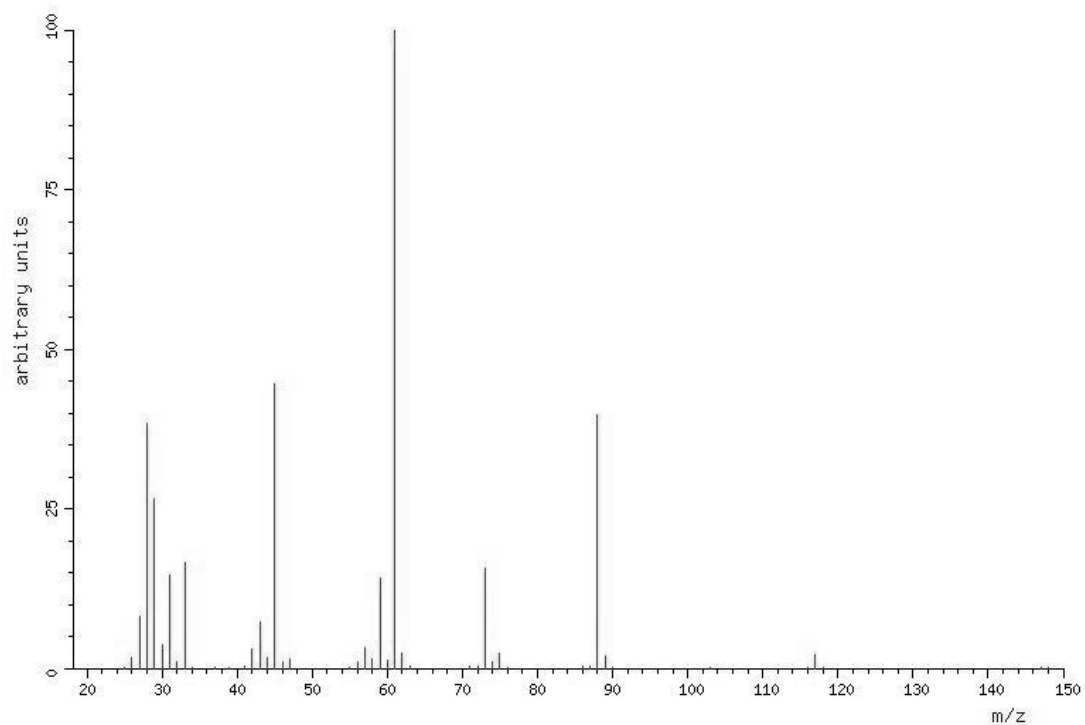
Experimental Property Values

Registry Number: 23918-30-1

Formula: $C_6H_{12}O_4$



CA Index Name: 1,4-Dioxane, 2,3-dimethoxy-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-009514-7

Nominal Mass: 148

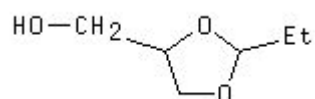
Number of Peaks: 45

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

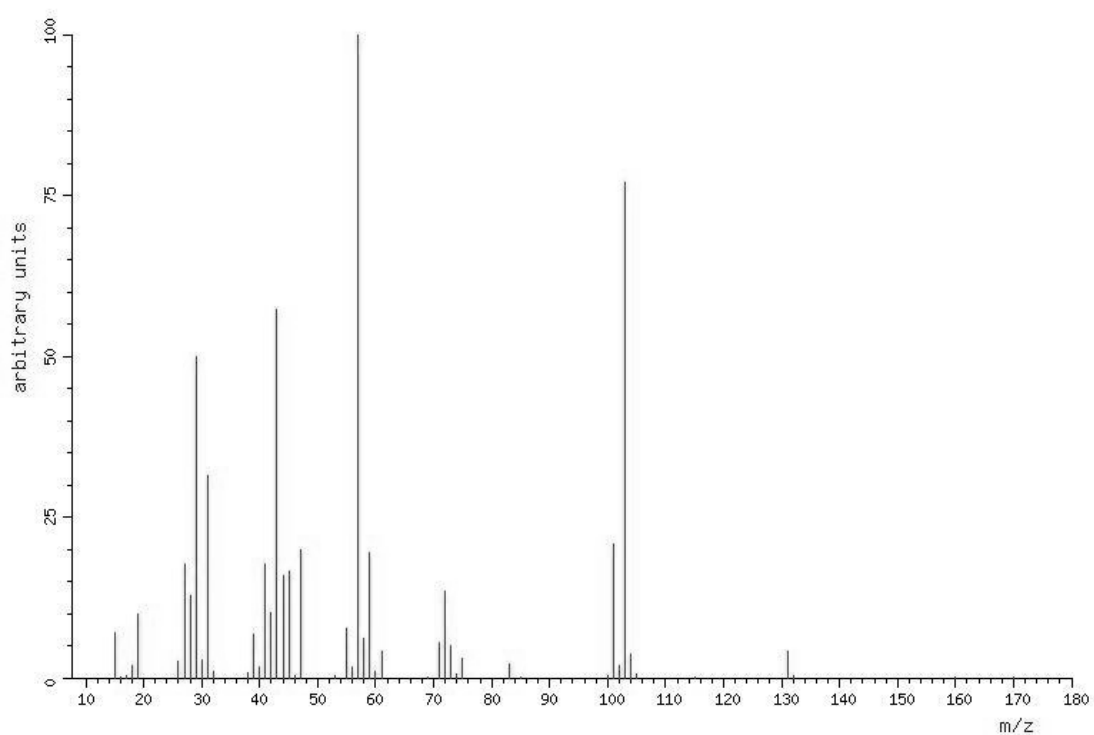
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 53951-44-3

Formula: $C_6H_{12}O_3$



CA Index Name: 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2-ethyl-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-006021-9

Nominal Mass: 132

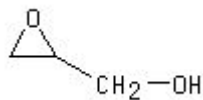
Number of Peaks: 49

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

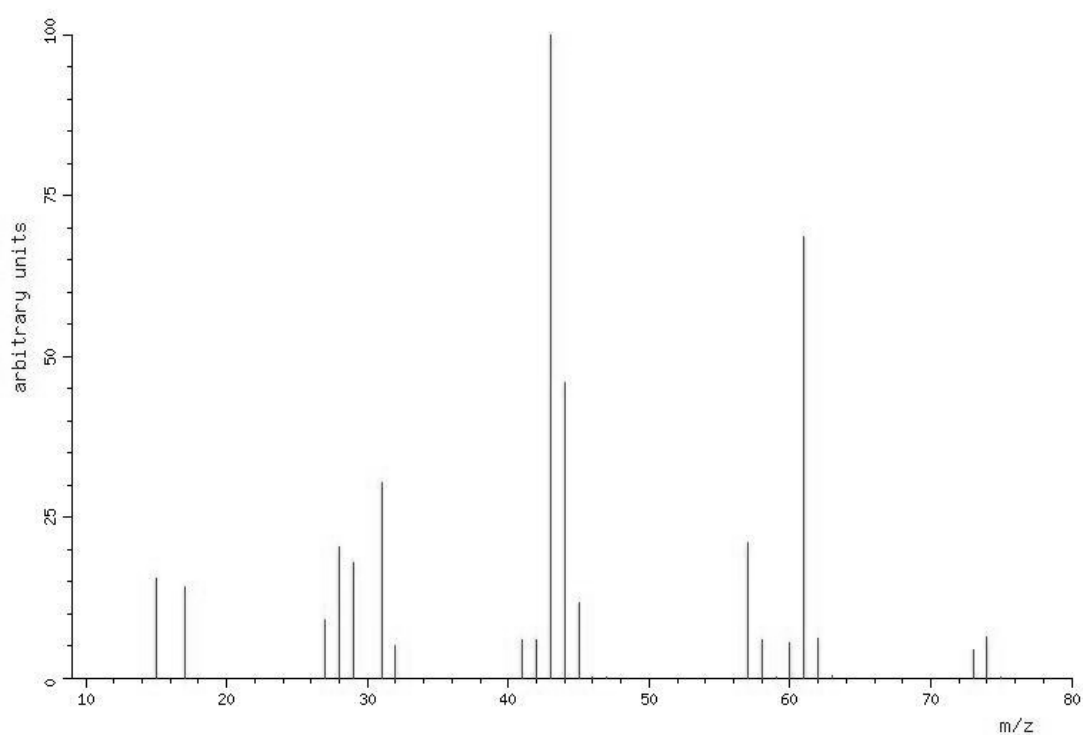
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 556-52-5

Formula: $C_3H_6O_2$



CA Index Name: 2-Oxiranemethanol



Spectrum ID: ID_WID-DLO-067704-3

Nominal Mass: 74

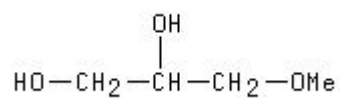
Number of Peaks: 24

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

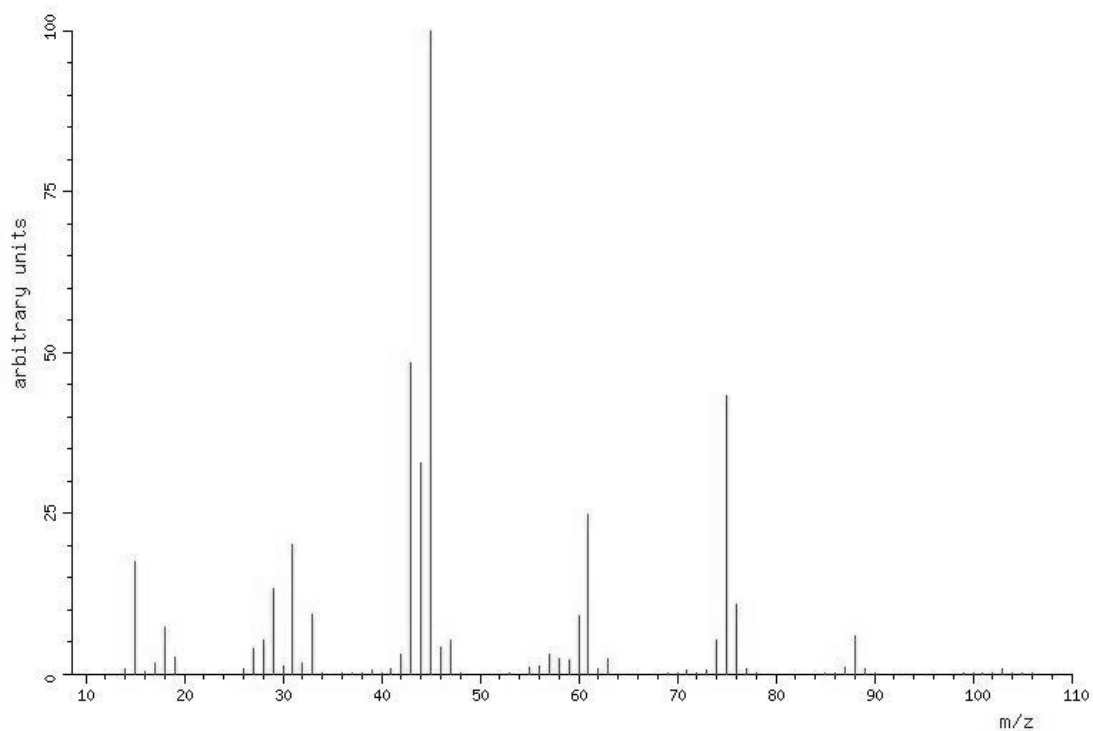
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 623-39-2

Formula: C₄H₁₀O₃



CA Index Name: 1,2-Propanediol, 3-methoxy-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-069156-5

Nominal Mass: 106

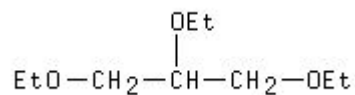
Number of Peaks: 62

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

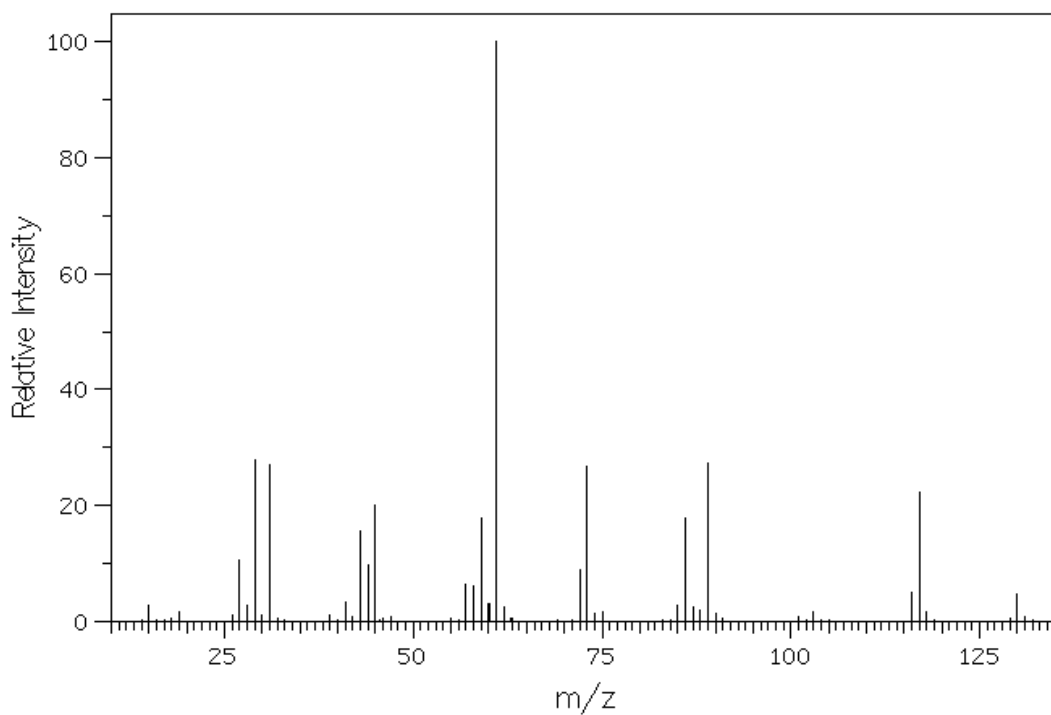
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 162614-45-1

Formula: $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3$



CA Index Name: Propane, 1,2,3-triethoxy-

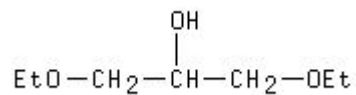


Spectrum ID: WMSNW5333
Technique: Electron ionization
Inlet System: RESERVOIR
Electron Energy: 75 eV
Temperature: 190 °C
Nominal Mass: 176
Source: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds.
(Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan))

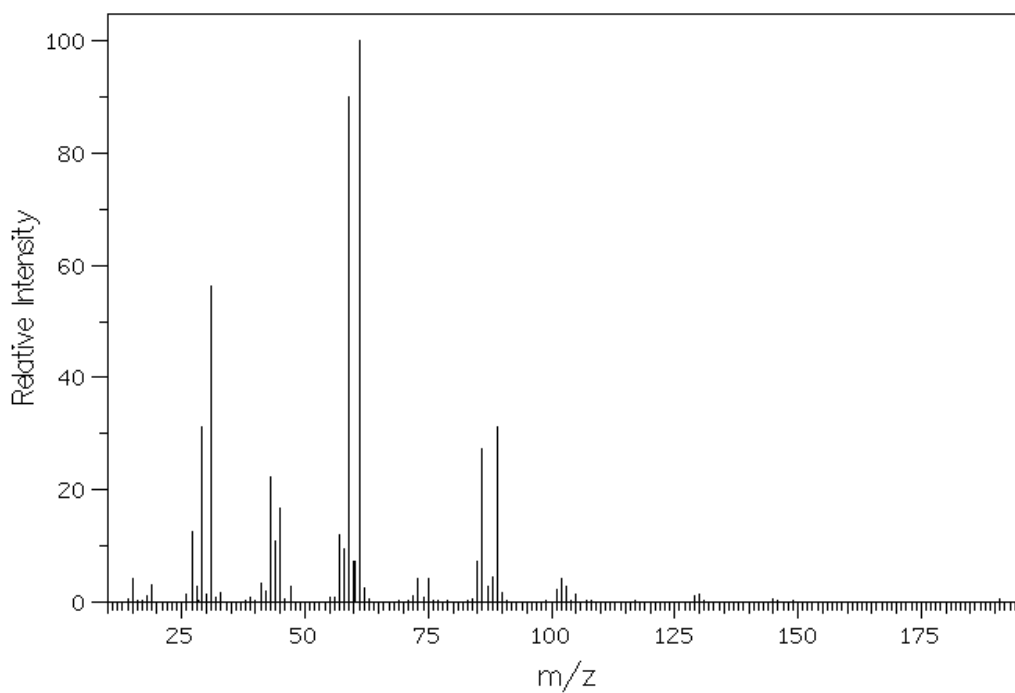
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 4043-59-8

Formula: $C_7H_{16}O_3$



CA Index Name: 2-Propanol, 1,3-diethoxy-

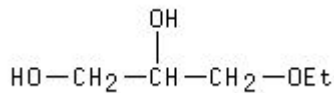


Spectrum ID: WMSNW3373
Technique: Electron ionization
Inlet System: RESERVOIR
Electron Energy: 75 eV
Temperature: 180 °C
Nominal Mass: 148
Source: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan))

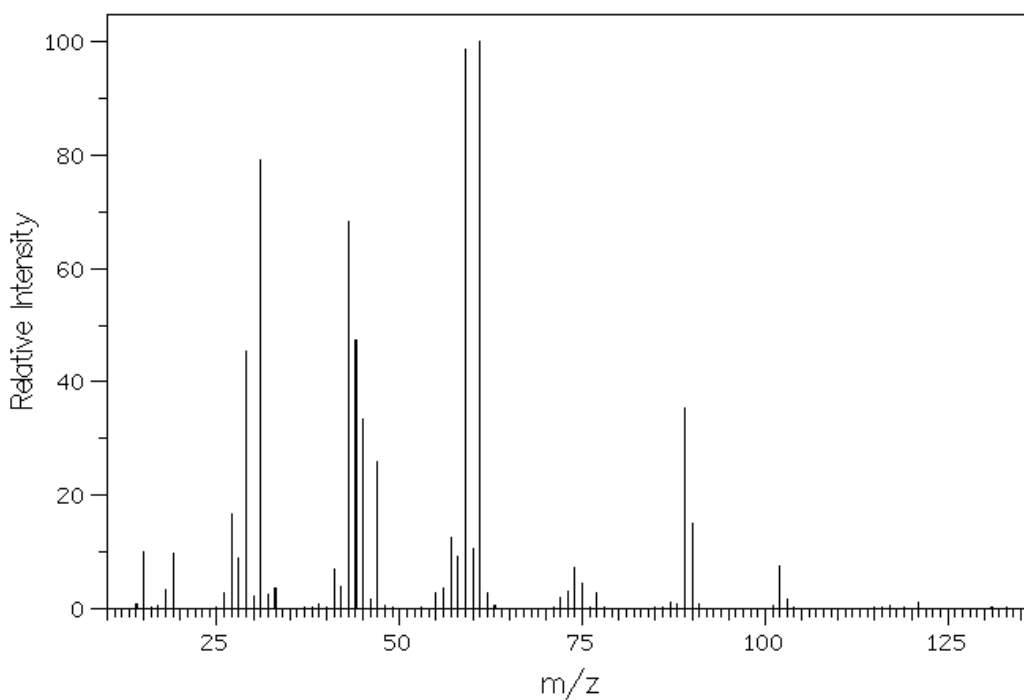
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 1874-62-0

Formula: $C_5H_{12}O_3$



CA Index Name: 1,2-Propanediol, 3-ethoxy-



Spectrum ID: WMSIW6271

Technique: Electron ionization

Inlet System: RESERVOIR

Electron Energy: 75 eV

Temperature: 150 °C

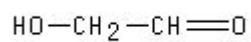
Nominal Mass: 120

Source: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan))

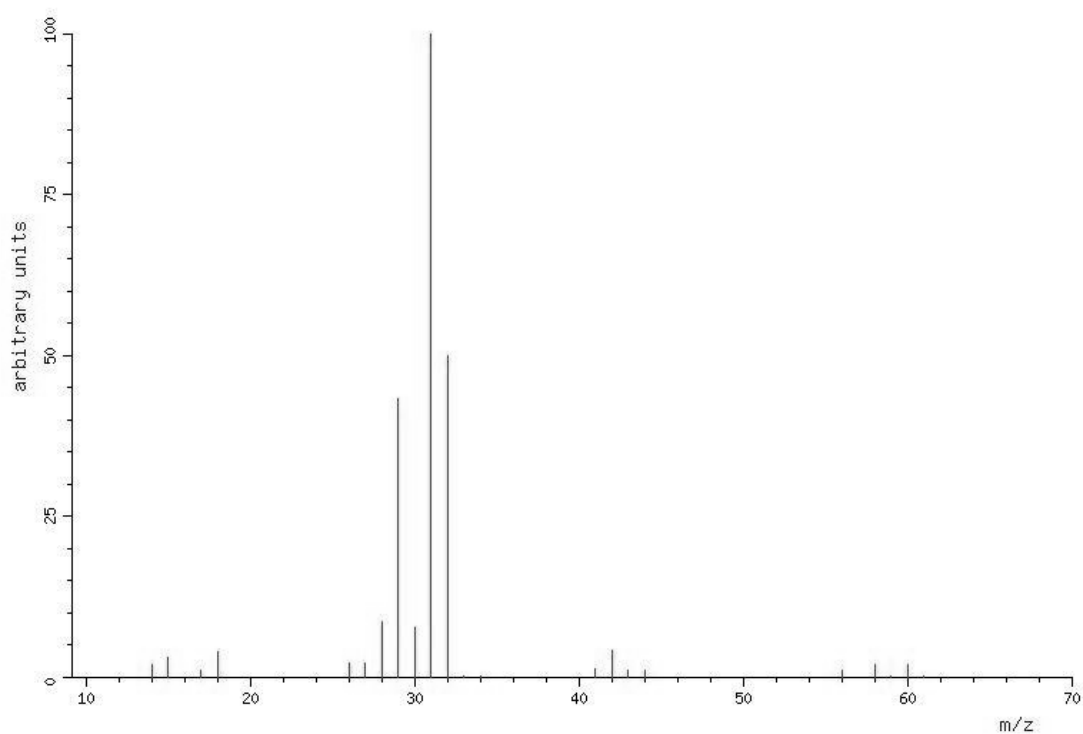
Experimental Property Values

Registry Number: 141-46-8

Formula: C₂H₄O₂



CA Index Name: Acetaldehyde, hydroxy- (9CI)



Spectrum ID: ID_WID-DLO-067396-1

Nominal Mass: 60

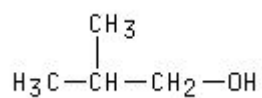
Number of Peaks: 22

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

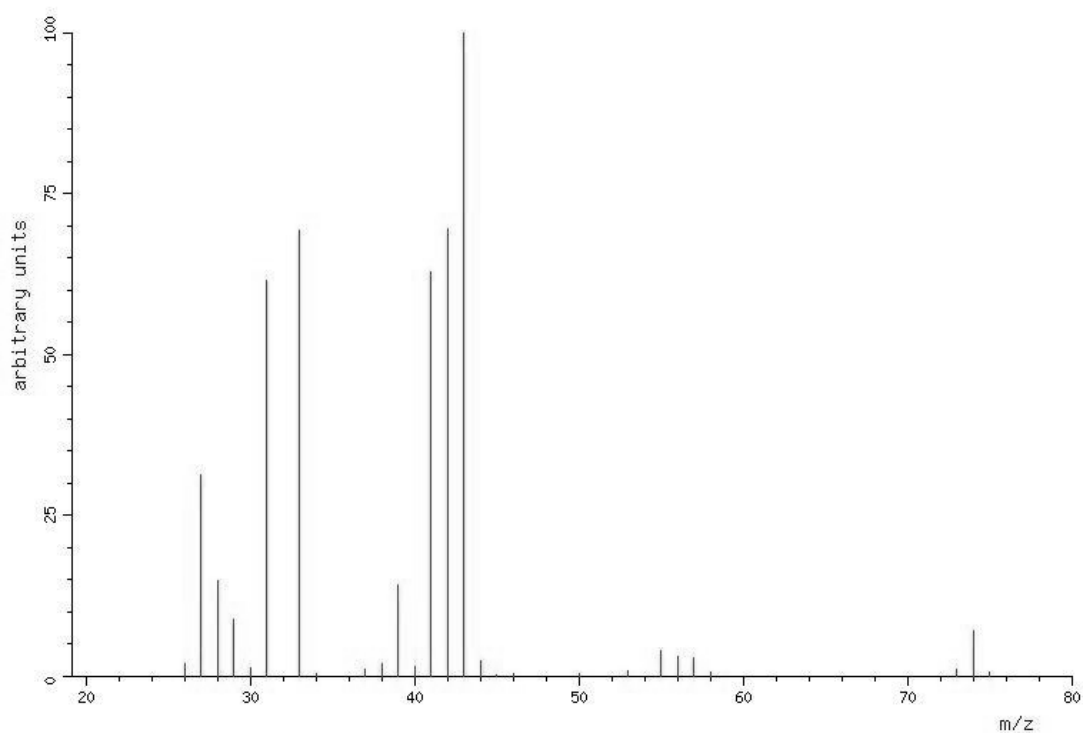
Experimental Property Values

CAS Registry Number: 78-83-1

Formula: C₄H₁₀O



CA Index Name: 1-Propanol, 2-methyl-



Spectrum ID: ID_WID-DLO-067739-4

Nominal Mass: 74

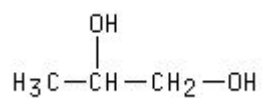
Number of Peaks: 27

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

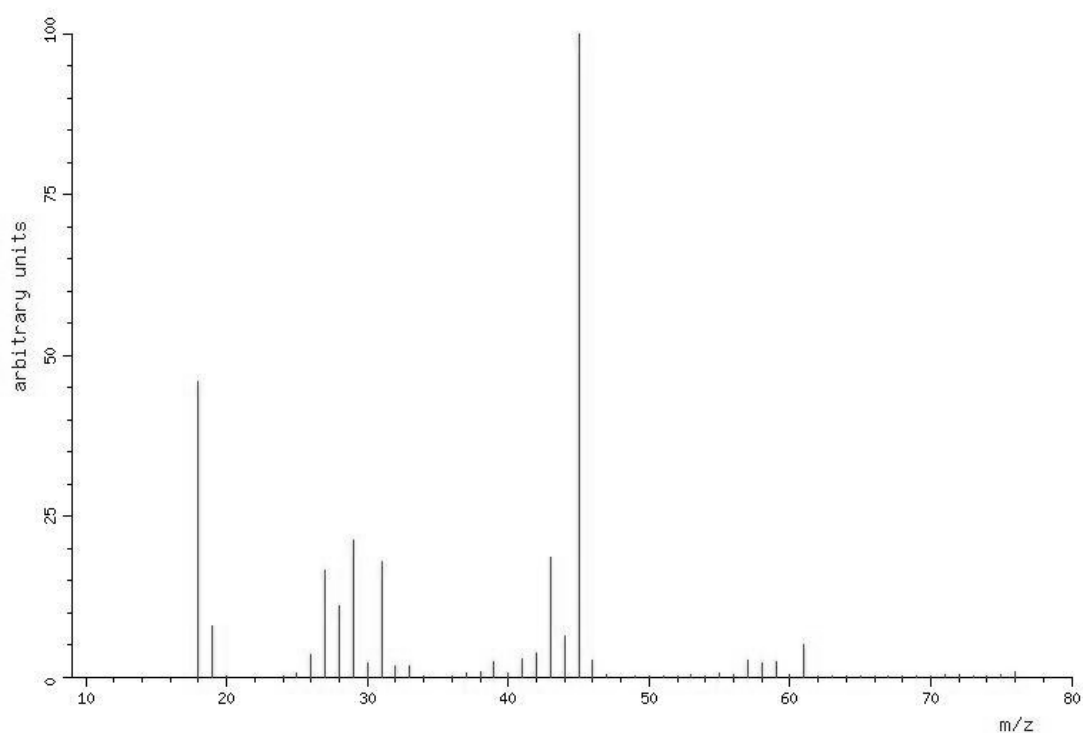
Experimental Property Values

Registry Number: 57-55-6

Formula: C₃H₈O₂



CA Index Name: 1,2-Propanediol



Spectrum ID: ID_WID-DLO-067793-0

Nominal Mass: 76

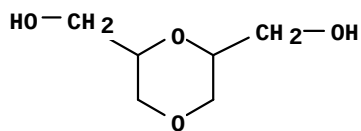
Number of Peaks: 54

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

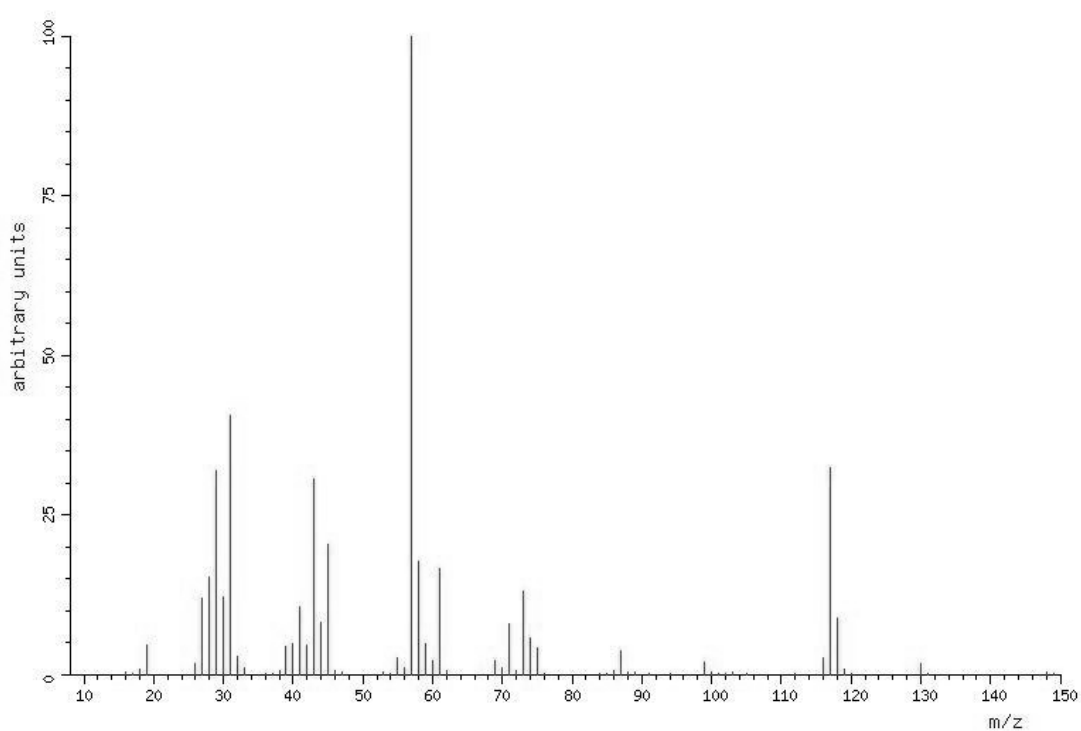
Experimental Property Values

Registry Number: 54120-69-3

Formula: $C_6H_{12}O_4$



CA Index Name: 1,4-Dioxane-2,6-dimethanol



Spectrum ID: ID_WID-DLO-009512-5

Nominal Mass: 148

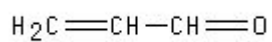
Number of Peaks: 66

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

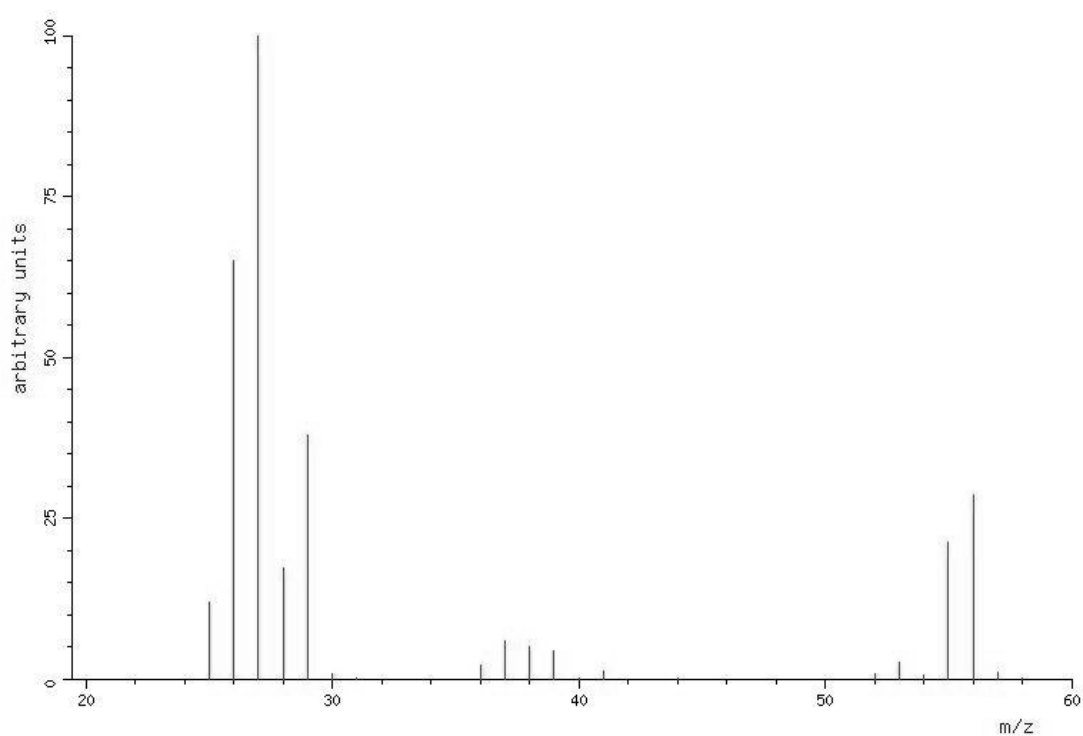
Experimental Property Values

Registry Number: 107-02-8

Formula: C₃H₄O



CA Index Name: 2-Propenal



Spectrum ID:

ID_WID-DLO-067296-8

Nominal Mass:

56

Number of Peaks:

21

Source:

Spectral data were obtained from Wiley Subscription

Services, Inc. (US)