

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**O USO DA ENERGIA DE MICROONDAS**  
**EM REAÇÕES ORGÂNICAS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL**  
**DE SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE**  
**MESTRE EM QUÍMICA**

**GEAN VITOR SALMORIA**

**FLORIANÓPOLIS**  
**SANTA CATARINA - BRASIL**  
**JUNHO - 1996**

O USO DA ENERGIA DE MICROONDAS  
EM REAÇÕES ORGÂNICAS

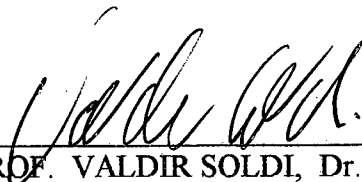
GEAN VITOR SAMORIA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM  
SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS  
DA BANCA EXAMINADORA



---

PROF. CÉSAR ZUCCO, Dr.  
ORIENTADOR



---

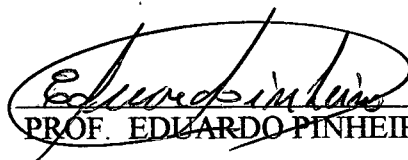
PROF. VALDIR SOLDI, Dr.  
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



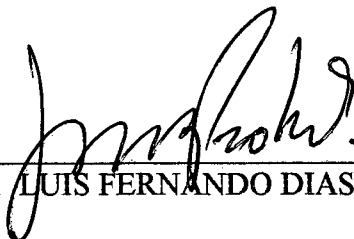
---

PROF. CÉSAR ZUCCO, Dr.



---

PROF. EDUARDO PINHEIRO, Dr.



---

PROF. LUIS FERNANDO DIAS PROBST, Dr.

**Aos meus pais, Olivar e Regina,  
e meus irmãos, Christian, Willian  
e Fabrício, pelo apoio e estímulo.**

## AGRADECIMENTOS

- Aos professores e funcionários do departamento de Química.
- Aos colegas de curso pela amizade.
- Aos professores Faruk Nome e Dino Zanette pela colaboração e ensinamentos.
- À banca examinadora.
- Ao professor César Zucco pela amizade e ensinamentos na orientação deste trabalho.
- Aos companheiros de trabalho dos laboratórios 303 e 305, Alex, Zé, Salim, Jaime, Verinha, Santiago, Rose, Fátima, Fabi, Xins, Athos, Edson, Edson Cupincha, Sandro, Evandro, Pássaro, Deodósio, Cléia e Cláudio, pela amizade e dedicação.
- À minha amiga e companheira Fabiana Mortimer Amaral pela ajuda, compreensão e estímulo.
- Aos meus amigos.
- A Deus.

## ÍNDICE GERAL

<b>I - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
1.1. Histórico dos Dielétricos.....	02
1.2. Polarização.....	04
1.3. Dissipação Dielétrica.....	10
1.4. Medidas de Permittividade Dielétrica.....	17
1.5. Forno de Microondas.....	22
1.7. Uso de Microondas em Processos Industriais.....	27
1.6. Uso de Microondas em Laboratórios de Química.....	29
1.8. Objetivos e Justificativas.....	32
<b>II - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
2.1. Reagentes e Equipamentos.....	33
2.2. Sistema Reacional Sob Microondas com Agitação Mecânica.....	35
2.3. Isomerização do Safrol e do Eugenol Sob Microondas.....	36
2.4. Substituições Nucleofílicas Aromáticas Sob Microondas.....	39
2.5. Reações de Esterificação Sob Microondas.....	42
2.6. Medidas de Permittividade.....	45
2.7. Medidas de Condutividade .....	45
<b>III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
3.1 Sistema Reacional Sob Microondas com Agitação Mecânica.....	46
3.2 Isomerização do Safrol e do Eugenol Sob Microondas.....	47
3.3. Substituições Nucleofílicas Aromáticas Sob Microondas.....	52
3.4. Reações de Esterificação Sob Microondas.....	57
3.5 A Absorção da Energia de Microondas pelas Soluções Reacionais....	61
3.6 O Mecanismo de Aquecimento das Soluções Sob Microondas.....	64
3.7 O Efeito da irradiação de Microondas na Velocidade das Reações.....	66
<b>IV - CONCLUSÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>V - ANEXO.....</b>	<b>71</b>
<b>VI - BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>73</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1** - Espectro eletromagnético.

**Figura 2** - Molécula do dielétrico sujeita ao campo elétrico aplicado e à polarização das moléculas vizinhas.

**Figura 3** - Moléculas polares em orientação aleatória e moléculas em alinhamento parcial devido à existência de um campo elétrico.

**Figura 4** - A dependência da polarização com a frequência do campo elétrico pulsado.

**Figura 5** - Perda e dissipação dielétrica para uma substância polar em função da frequência.

**Figura 6** - Representação qualitativa do diagrama de Cole-Cole para um dielétrico ideal e um dielétrico real.

**Figura 7** - Variação da permitividade real e dissipativa da água em função da frequência e da temperatura.

**Figura 8** - Deslocamento de espécies iônicas e movimentos de orientação de moléculas polares devido ao campo elétrico pulsado.

**Figura 9** - Fenômenos dissipativos em função da frequência.

**Figura 10** - Influência da condutividade na permitividade dissipativa para soluções de NaCl.

**Figura 11** - Comportamento de diferentes materiais frente à irradiação de microondas.

**Figura 12** - Representação de um aparelho para medidas de permitividade pelo método de ressonância.

**Figura 13** - O gerador de microondas magnetron.

**Figura 14** - Os transportadores de microondas: cabo coaxial e guia de ondas.

**Figura 15** - Aplicadores de microondas para materiais espessos.

**Figura 16** - Sistema reacional sob microondas com controle de temperatura e pressão.

**Figura 17** - Sistema reacional sob microondas com refluxo externo.

**Figura 18** - Sistema reacional de fluxo contínuo sob microondas.

**Figura 19** - Sistema reacional sob microondas com refluxo externo e agitação mecânica.

**Figura 20** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da reação de isomerização do safrol sob microondas.

**Figura 21** - Cromatograma das reações de esterificação exibindo seus componentes com absorção em 274nm e seus respectivos tempos de retenção.

**Figura 22** - Ilustração da absorção de microondas devido a condução iônica e a orientação dipolar.

**Figura 23** - Ilustração do aquecimento convencional e do aquecimento sob microondas.

**Figura 24** - Ilustração dos choques moleculares causados pelos movimentos rotacionais e translacionais das moléculas polares e espécies iônicas respectivamente.

## ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela 1** - Propriedades espectroscópicas dos produtos das reações de isomerização do safrol e do eugenol.

**Tabela 2** - Constantes físicas e espectroscópicas dos produtos das reações de substituição nucleofílica aromática com nucleófilo piperidina.

**Tabela 3** - Constantes físicas e espectroscópicas dos produtos das reações de substituição nucleofílica aromática com nucleófilo t-butoxido.

**Tabela 4** - Constantes físicas e espectroscópicas dos produtos das reações de esterificação.

**Tabela 5** - Reações de isomerização do safrol sob microondas.

**Tabela 6** - Reações de isomerização do eugenol sob microondas.

**Tabela 7** - Permittividade dielétrica estática dos compostos usados nas isomerizações.

**Tabela 8** - Substituições nucleofílicas aromáticas com o nucleófilo piperidina sob microondas.

**Tabela 9** - Substituições nucleofílicas aromáticas com o nucleófilo t-butóxido sob microondas.

**Tabela 10** - Substituições nucleofílicas aromáticas com o substrato 4-fluoracetofenona e o nucleófilo piperidina em diferentes solventes.

**Tabela 11** - Permittividade dielétrica estática dos compostos usados nas reações de substituição nucleofílica aromática.

**Tabela 12** - Reações de esterificação do ácido benzóico com diferentes álcoois e tendo 0,1ml de  $H_2SO_4$  como catalisador.

**Tabela 13** - Reações de esterificação do ácido benzóico e n-propanol com quantidades variadas de  $H_2SO_4$ .

**Tabela 14** - Reações de esterificação do ácido benzóico e n-propanol, com 0,1ml de  $H_2SO_4$  e 10 minutos sob microondas com agitação variada.

**Tabela 15** - Permittividade dielétrica estática dos compostos usados nas reações de esterificação.



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- MO** - Microondas.
- RF** - Rádio frequências.
- IR** - Infra-vermelho.
- UV** - Ultra-violeta.
- Vis** - Visível.
- Hz** - Hertz.
- KHz** - Quilohertz.
- MHz** - Megahertz.
- GHz** - Gigahertz.
- C<sub>0</sub>** - Capacitância de um capacitor vazio.
- C** - Capacitância de um capacitor com dielétrico.
- ε** - Permitividade dielétrica ou constante dielétrica.
- n** - Índice de refração.
- E** - Campo elétrico.
- D** - Campo elétrico no dielétrico, vetor deslocamento elétrico ou indução elétrica.
- P** - Polarização do dielétrico.
- F<sub>t</sub>** - Força total sobre o dielétrico.
- μ<sub>i</sub>** - Momento induzido.
- α<sub>i</sub>** - Polarizabilidade induzida.
- N<sub>v</sub>** - Número de moléculas por centímetro cúbico.
- N<sub>v</sub>'** - Número de moléculas por grama.
- N** - Número de Avogadro.
- d** - Densidade.
- PM** - Peso molecular.
- P<sub>i</sub>** - Polarização induzida.
- μ** - Momento dipolar permanente.

- $\mu_t$  - Momento dipolar total.
- $\alpha_t$  - Polarizabilidade total.
- $\alpha_e$  - Polarizabilidade eletrônica.
- $\alpha_a$  - Polarizabilidade atômica.
- $\alpha_d$  - Polarizabilidade dipolar.
- $T$  - Temperatura.
- $k$  - Constante de Boltzmann.
- $P_t$  - Polarização total.
- $P_o$  - Polarização por orientação de dipolos.
- $P_e$  - Polarização eletrônica.
- $P_a$  - Polarização atômica.
- $\epsilon_s$  - Permitividade dielétrica estática, descreve a permitividade a baixas frequências.
- $\epsilon_\infty$  - Permitividade dielétrica infinita, descreve a permitividade a frequências intermediárias.
- $n^2$  - Índice de refração ao quadrado, descreve a permitividade dielétrica em altas frequências.
- $E_o$  - Campo elétrico com intensidade máxima.
- $\omega$  - Frequência angular do campo elétrico pulsado.
- $t$  - Tempo.
- $\phi$  - Deslocamento de fase em relação ao campo elétrico pulsado, ângulo de perdas.
- $D_o$  - Campo elétrico no dielétrico com intensidade máxima.
- $D'$  - Parte do campo elétrico no dielétrico em fase com o campo elétrico pulsado.
- $D''$  - Parte do campo elétrico no dielétrico fora de fase com o campo elétrico pulsado.
- $\epsilon'$  - Parte real da permitividade dielétrica, permitividade real.
- $\epsilon''$  - Parte dissipativa da permitividade dielétrica, permitividade dissipativa.
- $\epsilon^*$  - Permitividade complexa, função da frequência do campo elétrico pulsado.

- tag  $\phi$**  - Tangente do ângulo de perdas, fator dissipativo.
- j** - Indicação de ortogonalidade entre vetores.
- $\tau$**  - Tempo de relaxação.
- $\eta$**  - Viscosidade.
- r** - Raio molecular.
- a** - Constante da equação empírica de Cole-Cole para a permitividade complexa.
- $\epsilon''_{\max}$**  - Parte dissipativa máxima, permitividade dissipativa máxima.
- $\epsilon''_d$**  - Parte dissipativa dipolar, permitividade dissipativa devido à perdas dipolares.
- $\epsilon''_{\sigma}$**  - Parte dissipativa devido a fenômenos de condutividade
- $\epsilon''_{mw}$**  - Parte dissipativa devido a polarização Maxwell-Wagner em sistemas heterogêneos.
- $P_{\text{sol}}$**  - Polarização da solução.
- $P_1$**  - Polarização do solvente.
- $P_2$**  - Polarização do soluto.
- $X_1$**  - Fração molar do solvente.
- $X_2$**  - Fração molar do soluto.
- $d_{\text{sol}}$**  - Densidade da solução.
- $d_1$**  - Densidade do solvente.
- $d_2$**  - Densidade do soluto.
- $PM_1$**  - Peso molecular do solvente.
- $PM_2$**  - Peso molecular do soluto.
- $\epsilon_{\text{sol}}$**  - Permitividade da solução.
- $\epsilon_1$**  - Permitividade do solvente.
- $\epsilon_2$**  - Permitividade do soluto.
- L** - Indutância.
- TE** - Onda elétrica transversa.
- TM** - Onda magnética transversa.
- DMSO** - Dimetil sulfoxido.
- DMF** - Dimetil formamida.

- t-BuOK** - t-butóxido de potássio.
- $\lambda_{\max}$  - Comprimento de onda de absorvidade máxima.
- $a_m$  - Absorvidade molar.
- nm** - Nanometros.
- $\text{cm}^{-1}$  - Frequência dada em número de ondas por centímetro.
- RMN  $^1\text{H}$**  - Ressonância magnética nuclear de prótons.
- $\delta$  - Deslocamento químico.
- ppm** - Partes por milhão.
- Pf** - Ponto de fusão.
- HPLC** - Cromatografia líquida de alta performance
- $n_D$  - Índice de refração em 589nm.
- $t_i$  - Tempo zero, tempo inicial.
- $t_f$  - Tempo final.
- T<sub>eb</sub>** - Temperatura de ebulição da mistura reacional.
- M** - Concentração molar.
- D<sub>p</sub>** - Penetração do aquecimento sob microondas.
- $\lambda_o$  - Comprimento de onda da irradiação de microndas no meio reacional.
- $k_r$  - Constante de velocidade da reação.
- Z** - Número total de choques.
- P** - Fator probabilidade de choques efetivos.
- E** - Energia de ativação.
- R** - Constantes dos gases.
- h** - Constante de Planck.
- $\Delta S^\ddagger$  - Entropia de ativação da reação.
- $\sigma$  - Condutividade elétrica.
- mS** - Milisiemens

## RESUMO

O efeito da energia de microondas em reações orgânicas, sob pressão atmosférica e em meio homogêneo, foi estudado nas reações de isomerização do safrol e do eugenol com vários álcoois e diferentes concentrações de KOH; nas substituições nucleofílicas em benzenos dissubstituídos com os nucleófilos piperidina e t-BuOK e os solventes DMSO e DMF; em esterificações do ácido benzóico com álcoois alifáticos e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador. As reações foram conduzidas em um forno de microondas adaptado (500W/2,45GHz), em condições convencionais de refluxo.

As reações realizadas sob a irradiação de microondas foram de 2 a 50 vezes mais rápidas que quando conduzidas em refluxos convencionais. No entanto, as velocidades das reações foram menores quando agitadas mecanicamente.

O aumento observado nas velocidades das reações realizadas sob microondas é atribuído a gradientes de alta temperatura presentes no interior da solução reacional (caracterizados pela ocorrência de carbonização), os quais são dispersados pela agitação mecânica. Esses gradientes de temperatura são gerados por fenômenos dissipativos relacionados com a concentração das espécies iônicas em solução (efeitos ôhmicos) e, principalmente, com a permissividade dielétrica do solvente (perdas dipolares).

## RÉSUMÉ

Afin de mieux comprendre l'effet des microondes sur des réactions organiques à pression atmosphérique et milieu homogène, réactions comme: isomerisations du safrol et du eugenol en plusieurs alcools et différentes concentrations de KOH ; substitutions nucléophiles aromatiques en benzènes disubstitués, avec piperidine et t-BuOK comme nucléophiles, DMSO et DMF comme solvants; esterifications d'acide benzoïque avec différents alcools aliphatiques et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme catalyseur ont été réalisées sous l'irradiation des microondes en un four (500W/2.45GHz) adapté avec un système de reflux externe et aussi en conditions de reflux conventionnel.

Les réactions réalisées sous l'irradiation des microondes à pression atmosphérique et milieu homogène ont été 2 à 50 fois plus rapide que quand réalisées en reflux conventionnel. Les vitesses de ces réactions sous microondes ont été plus petites quand agitées mécaniquement.

L'augmentation observée dans les vitesses des réactions réalisées sous l'irradiation des microondes est attribuée aux gradients de haute température présents dans les solutions réactionnelles (caractérisés par l'occurrence de carbonisation), lesquels sont dispersés par l'agitation mécanique. Ces gradients de température sont créés par phénomènes dissipatifs dû à la concentration d'espèces ioniques existantes dans les solutions (effets ohmics) et principalement à la permittivité diélectrique statique du solvant (pertes dipolaires).

## ABSTRACT

The microwave irradiation effect over organic reactions at atmospheric pressure and homogeneous medium, reactions as: safrole and eugenol isomerizations in some alcohols used as solvents and different base concentrations; aromatic nucleophilic substitution in substrates derived from disubstituted-benzene, with piperidine and *t*-BuOK as nucleophiles and DMSO and DMF as solvents; esterifications of benzoic acid with some aliphatic alcohols and  $H_2SO_4$  as catalyst were carried out under microwave irradiation, in a microwave oven (500W/2.45GHz) adapted with external reflux system, and conventional reflux conditions.

The reactions carried out under microwave irradiation at atmospheric pressure and homogeneous medium were 2 to 50 times faster than when running in conventional reflux conditions. The reaction rate under microwave irradiation was slower when the reactions are stirred mechanically.

The reaction rate enhancement showed in organic reactions under microwave irradiation was due by hot spots (high temperature gradients), those are dispersed with stirring. The hot spots in reactional solution are generated from dissipative phenomena due to ionic species concentrations (ohmic effects) in solution and mainly by solvent dielectric permittivity (dipolar losses).

## I INTRODUÇÃO

× O aquecimento de materiais não-condutores através de interações com ondas eletromagnéticas nas frequências de microondas, de 300MHz a 300GHz (Figura 1), chamado de aquecimento dielétrico, é um processo que se difundiu muito após os anos quarenta com os avanços dos geradores do tipo magnetron durante a segunda guerra mundial.

Numerosas aplicações industriais, agro-alimentares e medicinais foram desenvolvidas com bons resultados, relacionados à redução de tempo e consumo de energia<sup>1</sup>. O primeiro processo de utilização da energia de microondas em síntese orgânica ocorreu em 1969 na polimerização do acrilato de butila<sup>2</sup>. Porém, somente a partir de 1986 surgiram vários trabalhos relatando bons resultados utilizando fornos de microondas domésticos em laboratórios de síntese<sup>3,4</sup>.

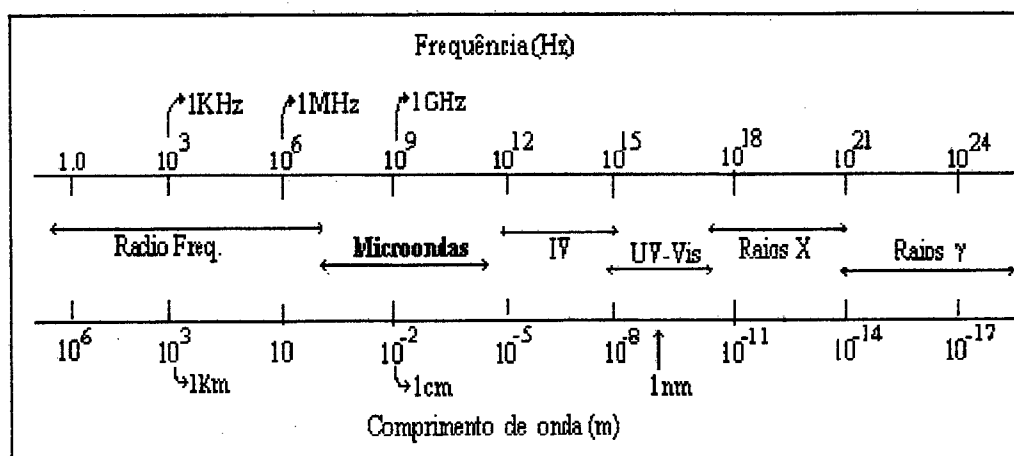


Figura 1: Espectro eletromagnético.



Nos últimos cinquenta anos, um grande enfoque foi dado aos estudos das propriedades dielétricas dos materiais. O trabalho pioneiro de Von Hippel sobre as propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos é uma base sólida para a aplicação do aquecimento dielétrico em laboratórios, nas indústrias e em usos domésticos<sup>1</sup>. No entanto, para uma melhor compreensão dos processos físico-químicos envolvidos no aquecimento dielétrico se faz necessário um retorno à teoria de polarização e aos conceitos de polarizabilidade, polarização, momento dipolo, condutividade e dissipação de energia eletromagnética.

## 1.1. HISTÓRICO DOS DIELETRICOS

A existência de cargas separadas, positivas e negativas, nas moléculas, foi primeiramente assumida por Berzelius (1749) que a nomeou de estado de polarização, comparando com a já conhecida polarização magnética.

Berzelius usou esta idéia como base da sua teoria do dualismo eletroquímico, gerando resultados satisfatórios na interpretação das propriedades de sais, porém, não tão bons para compostos de carbono, para os quais a teoria unitária de Dumas foi mais satisfatória.

Até 1837, pouco se sabia sobre as propriedades de materiais não-condutores, quando Faraday publicou seus primeiros resultados sobre medidas de capacitâncias, onde o seu valor dependia da natureza do material colocado entre as placas condutoras do capacitor.

A razão entre a capacitância do capacitor com o material (chamado de dielétrico por Faraday) entre as placas ( $C$ ) e o capacitor vazio ( $C_0$ ), resultou numa quantidade denominada por ele de capacitância indutiva específica, hoje conhecida como permitividade dielétrica ( $\epsilon$ ) ou também constante dielétrica (Eq.1).

$$C/C_0 = \epsilon \quad (1)$$

Maxwell (1860), investigando sobre fenômenos eletromagnéticos, concluiu que a teoria da permitividade dielétrica era também aplicável à luz, uma radiação eletromagnética, resultando na consideração que a permitividade elétrica ( $\epsilon$ ) é igual ao quadrado do índice de refração ( $n$ ) para meios isotrópicos.

$$\epsilon = n^2 \quad (2)$$

Em 1900, após a descoberta do elétron, o interesse na polaridade das moléculas cresceu na Química. Neste ano, Fleming antecipou o conceito de dipolo elétrico permanente para algumas moléculas. Em 1912, uma teoria similar, mas quantitativa, foi publicada por Debey, mas sua importância só foi reconhecida em 1924, quando os estudos de momentos dipolos foram relacionados com a estrutura molecular<sup>5-7</sup>.

## 1.2. POLARIZAÇÃO

Considerando-se a existência de vácuo entre as placas de um capacitor, a capacitância ( $C_0$ ) é dada por:

$$C_0 = \frac{q}{E d} \quad (3)$$

onde  $q$  é a carga das placas do capacitor,  $d$  é a distância entre as placas e  $E$  o campo elétrico aplicado.

Com a adição de um dielétrico entre as placas, o campo no dielétrico ( $D$ ) será composto por duas partes: uma devido à carga das placas ( $E$ ) e outra devido à polarização ( $P$ ) do dielétrico.

$$D = E + 4\pi P \quad (4)$$

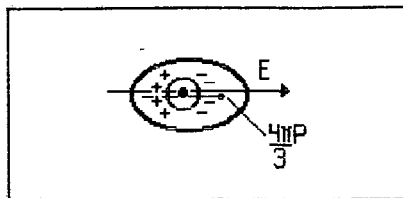
O campo no dielétrico ( $D$ ), muitas vezes chamado de indução elétrica ou deslocamento elétrico<sup>8</sup>, é também definido por:

$$D = \epsilon E \quad (5)$$

sendo  $\epsilon$  a permissividade dielétrica do meio, neste caso o dielétrico.

As forças que atuam sobre as moléculas do dielétrico durante a polarização são devido ao campo gerado pelas placas ( $E$ ) e devido às cargas, ao seu redor, geradas pela polarização das moléculas vizinhas<sup>6,7,9</sup> (Figura 2), calculada por Lorentz como sendo igual a  $4\pi P/3$ . Então a força total ( $F_t$ ) é:

$$F_t = E + 4\pi P/3 \quad (6)$$



**Figura 2:** Molécula do dielétrico sujeita ao campo elétrico aplicado e à polarização das moléculas vizinhas.

Combinando com as equações 4, 5 e 6 obtém-se:

$$F_t = \frac{4\pi P (\epsilon + 2)}{3 (\epsilon - 1)} \quad (7)$$

Como cada molécula polarizada apresenta um momento induzido ( $\mu_i$ ), proporcional à força total sobre a molécula,

$$\mu_i = \alpha_i F_t \quad (8)$$

onde  $\alpha_i$  é a polarizabilidade induzida, grandeza que dá noção de quanto os elétrons das últimas camadas eletrônicas são atraídos pelos núcleos atômicos na molécula, conceito atualmente expandido para as reações químicas através da teoria de ácidos e bases duros e moles de Pearson<sup>10</sup>.

Se existirem  $N_v$  moléculas por centímetro cúbico, o momento por unidade de volume será a polarização induzida ( $P_i$ ).

$$P_i = N_v \mu_i = N_v \alpha_i F_t \quad (9)$$

Substituindo  $F_t$  pela equação 7, obtém-se:

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} N_v \alpha_i \quad (10)$$

Considerando  $N_v'$  o número de moléculas por grama e  $d$  a densidade,  $N_v$  torna-se:

$$N_v = N_v' d \quad (11)$$

Então a equação 10 pode ser escrita como:

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} N_v' \alpha_i d \quad (12)$$

Multiplicando a equação 12 pelo peso molecular (PM), chega-se à conhecida equação de Clausius-Mossotti<sup>6,7,9</sup> para a polarização induzida ( $P_i$ ), onde  $N$  é o número de Avogadro.

$$P_i = \frac{PM}{d} \frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i \quad (13)$$

Debey, assumindo que certas moléculas possuem momentos dipolares permanente na ausência de campos elétricos externos, propôs que quando expostas a campos externos, as moléculas adquirem um momento total ( $\mu_t$ ) igual a:

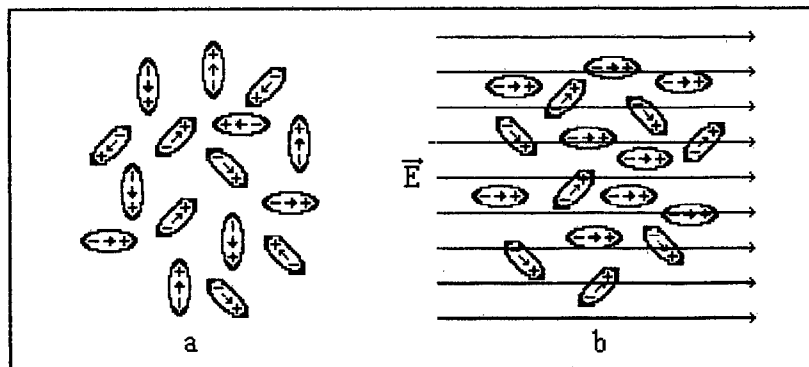
$$\mu_t = \alpha_t F_t \quad (14), \quad \text{sendo} \quad \alpha_t = \alpha_i + \alpha_d = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d \quad (15)$$

onde  $\alpha_i$  é a polarizabilidade total, devido à polarizabilidade induzida ( $\alpha_i$ ) relacionada com os deslocamentos eletrônicos ( $\alpha_e$ ) e atômicos ( $\alpha_a$ ), e à polarizabilidade dipolar ( $\alpha_d$ ) resultante da orientação dos dipolos permanentes com o campo elétrico.

Devido à agitação térmica, as moléculas tendem ao movimento aleatório (Figura 3), e esta dependência da polarizabilidade dipolar ( $\alpha_d$ ) com a temperatura ( T ) é expressa pela função de Langevin<sup>6,7,9</sup>, como sendo:

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (16)$$

onde k é a constante de Boltzmann.



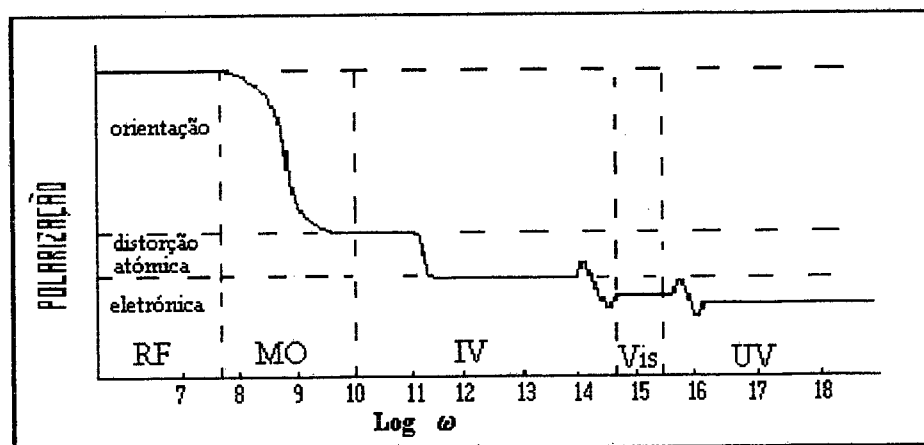
**Figura 3:** Moléculas polares em orientação aleatória (a) e moléculas polares em alinhamento parcial devido à existência de um campo elétrico (b).

A polarização total ( $P_t$ ) torna-se a soma da polarização induzida ( $P_i$ ) e da polarização devido à orientação dos dipolos permanentes ( $P_o$ ), resultando na equação de Debye para a polarização em campos elétricos estáticos com intensidade fraca a moderada (Eq.17). Neste caso, a permitividade é chamada permitividade dielétrica estática ( $\epsilon_s$ ).

$$P_t = P_i + P_o = \frac{PM(\epsilon_s - 1)}{d(\epsilon_s + 2)} = \frac{4\pi(\alpha_i + \frac{\mu^2}{3kT})}{3} \quad (17)$$

Para campos elétricos oscilantes (ondas eletromagnéticas) com frequências ( $\omega$ ) muito baixas, a polarização obedece à equação de Debye (Eq.17). Em frequências mais altas e meios viscosos, a orientação das moléculas polares com o campo oscilante se torna bastante retardada<sup>5-7,9</sup>.

Drude (1897) encontrou um decréscimo na permitividade dielétrica com o aumento da frequência para a região de rádio frequências em moléculas contendo grupos -OH, -NH<sub>2</sub> e -COOH, ou seja, moléculas polares não aptas a acompanhar o campo a partir de determinadas frequências<sup>6</sup>.



**Figura 4:** A dependência da polarização com a frequência do campo pulsado.

Nestes casos, a polarização por orientação ( $P_o$ ) torna-se nula, e a polarização total ( $P_t$ ) diminui de valor (Figura 4), sendo apenas composta pela polarização induzida.

$$P_t = P_i = P_e + P_a = \frac{PM (\epsilon_\infty - 1)}{d (\epsilon_\infty + 2)} = \frac{4\pi N \alpha_i}{3} \quad (18)$$

A permitividade dielétrica, neste caso (Eq.18), chama-se permitividade dielétrica a frequências infinitas ( $\epsilon_\infty$ ).

A polarização induzida ( $P_i$ ), por sua vez, é em sua maior parte composta pela polarização eletrônica ( $P_e$ ) dos elétrons das últimas camadas (distorção eletrônica) e, em cerca de 10%, pela polarização atômica ( $P_a$ ). A polarização atômica, por sua vez, relaciona-se com os deslocamentos dos núcleos atômicos da posição de equilíbrio eletrostático (distorção atômica).

Para frequências muito altas, como as da luz visível, somente os elétrons, devido à sua pequena massa, podem seguir as oscilações do campo alternado. Assim, a polarização total ( $P_t$ ) é devido somente à polarização eletrônica ( $P_e$ ) (Figura 4) (Eq.19), e a permitividade dielétrica igual ao quadrado do índice de refração<sup>6,7,9</sup> (Eq.2).

$$P_t = P_e = \frac{PM (n^2 - 1)}{d (n^2 + 2)} = \frac{4\pi N \alpha_e}{3} \quad (19)$$



### 1.3. DISSIPACÃO DIELÉTRICA

Os processos de polarização em campos elétricos alternados são acompanhados por dissipações de energia no dielétrico (perdas dielétricas)<sup>1, 5, 6</sup>.

Dependendo da frequência de oscilação do campo ( $\omega$ ) ocorrem dissipações através dos fenômenos de relaxação (relacionados com movimentos de orientação dipolar), e de ressonância (com movimentos eletrônicos e atômicos)<sup>5</sup>, sendo o primeiro a base do aquecimento dielétrico<sup>1</sup>.

Em um campo elétrico com periódicas mudanças de intensidade descritas pela equação de onda:

$$E = E_0 \text{Cos } \omega t \quad (20)$$

onde  $E_0$  é o campo com intensidade máxima, o campo gerado no dielétrico ( $D$ ) apresenta uma inércia, resultando em um deslocamento de fase ( $\phi$ ) em relação ao campo elétrico ( $E$ ), segundo a seguinte equação:

$$D = D_0 \text{Cos } (\omega t - \phi) = D' \text{Cos } \omega t + D'' \text{Sen } \omega t \quad (21)$$

onde  $D_0$  é o campo no dielétrico com intensidade máxima. Por transformações trigonométricas obtém-se duas partes para o campo no dielétrico:

$$D' = D_0 \text{Cos } \phi \quad (22) \quad \text{e} \quad D'' = D_0 \text{Sen } \phi \quad (23)$$

como  $D/E = \epsilon$  (Eq.5), obtém-se, também, duas partes para a permissividade dielétrica<sup>5-7</sup>:

$$\varepsilon' = D'/E_0 \quad (24) \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = D''/E_0 \quad (25)$$

Sendo  $\varepsilon'$  a parte real e  $\varepsilon''$  a parte dissipativa (Figura 5). A razão entre as partes descreve o fator dissipativo tangente do ângulo de deslocamento de fase ( $\text{Tan } \phi$ ), também chamado ângulo de perdas, que determina a capacidade de absorção de energia pelo material nesta frequência<sup>1</sup>.

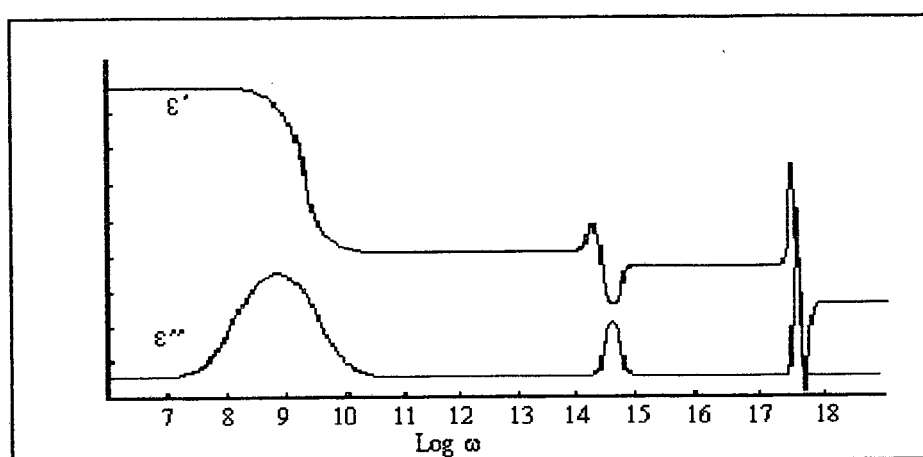
$$\varepsilon''/\varepsilon' = \text{Tan } \phi \quad (26)$$

A energia dissipada aparece como calor (energia cinética) no dielétrico, também denominado aquecimento Siemens, em homenagem a seu descobridor<sup>6</sup>.

A combinação das equações 24 e 25 resulta na equação da permissividade elétrica complexa ( $\varepsilon^*$ ), uma função da frequência ( $\omega$ ).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (27)$$

onde  $j$  indica uma ortogonalidade entre as partes.



**Figura 5:** Perda e dissipação dielétrica para uma substância polar em função da frequência.

Debye deduziu que em campos rapidamente alternados a dissipação se dá na frequência angular:

$$\omega = 1/\tau \quad (28)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação, tempo necessário para que as moléculas revertam-se para uma distribuição aleatória, retornando ao equilíbrio térmico.

Considerando uma molécula como uma esfera de raio  $r$  girando em um fluido de viscosidade  $\eta$ , o torque friccional é dado pela lei de Stokes, sendo igual a  $8\pi\eta r^3$  multiplicado pela velocidade angular da esfera.

Debye, usando este modelo, obteve o tempo de relaxação como<sup>6,7</sup>:

$$\tau = \frac{4\eta r^3}{kT} \quad (29)$$

e, ainda, uma polarização molar em função da frequência descrita pela equação:

$$P_i(\omega) = \frac{(\epsilon^* - 1) PM}{(\epsilon^* + 2) d} = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha_i + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \quad (30)$$

assim,

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (31)$$

$$e \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (32)$$

quando  $\omega = 1/\tau$ , esta região no espectro eletromagnético chama-se banda de relaxação<sup>1,5-7</sup>, tem-se  $\epsilon'$  em um valor mediano e  $\epsilon''$  em seu valor máximo ( $\epsilon''_{\max}$ ) (Figuras 5 e 6):

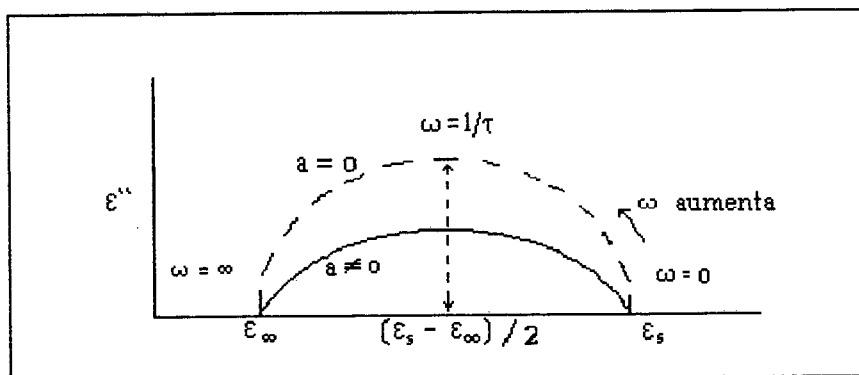
$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{2} \quad (33) \quad \text{e} \quad \epsilon''_{\max} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2} \quad (34)$$

na prática usa-se a aproximação  $\epsilon_{\infty} \approx n^2$ . Obtendo-se os valores do índice de refração em 586nm, e de  $\epsilon_s$  em 1800KHz por medidas diretas, calcula-se  $\epsilon'$  e  $\epsilon''_{\max}$  através das equações 33 e 34.

Cole e Cole<sup>11</sup> introduziram a formula impírica

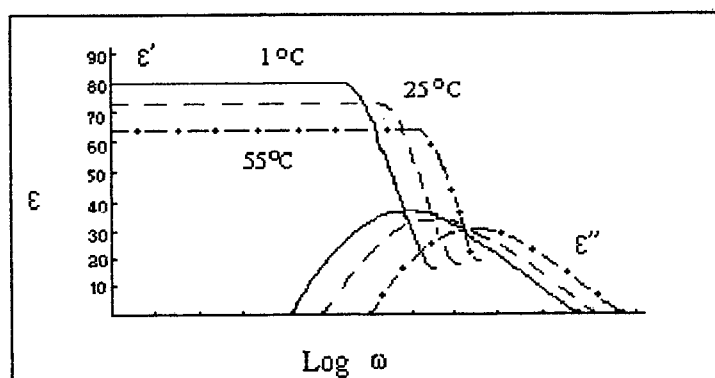
$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{[1 + (j\omega\tau)^{1-a}]} \quad (35)$$

a partir de valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  medidos em varias frequências, forma-se o diagrama de Cole-Cole (Figura 6) que determina a frequência de absorção máxima ( $\epsilon''_{\max}$ ) e o tempo de relaxação ( $\tau$ ).



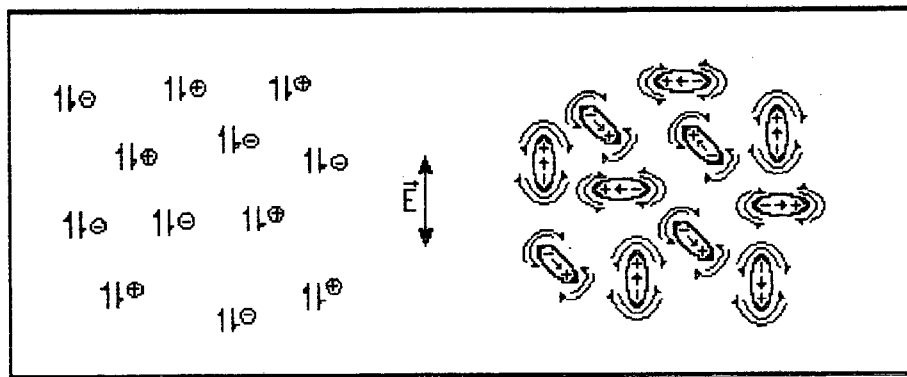
**Figura 6:** Representação qualitativa do diagrama de Cole-Cole par um dielétrico ideal (---) e um dielétrico real (----).

A banda de relaxação (onde  $\epsilon''$  tende ao máximo) é função : i) do momento dipolo permanente ( $\mu$ ), pois quanto maior  $\mu$  maior a diferença  $\epsilon_s - \epsilon_\infty$  (Eq.34); ii) da viscosidade ( $\eta$ ), quanto mais viscoso o meio, maior o valor de  $\tau$  (Eq.29) e menor  $\omega$  (Eq.28); iii) do raio molecular ( $r$ ), pois quanto maior  $r$ , maior o valor de  $\tau$ ; iv) da temperatura ( $T$ ), pois com o aumento da temperatura diminui o valor de  $\tau$  e cresce a agitação térmica (Eq.16), e diminuindo os valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , como demonstra a Figura 7 para a água<sup>1</sup>.

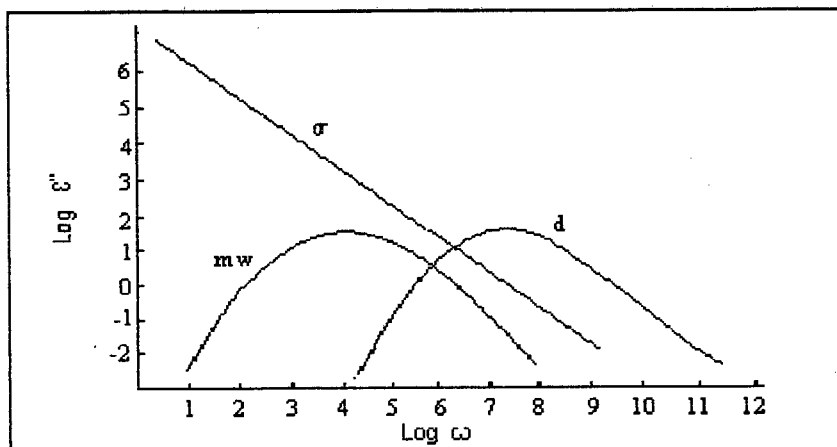


**Figura 7:** Variação da permitividade real  $\epsilon'$  e dissipativa  $\epsilon''$  da água em função da frequência e da temperatura.

Para misturas, o valor de  $\epsilon''_{\max}$  varia de acordo com os seus componentes, pois existem outras fontes de polarização e dissipação de energia (Eq.36): dissipações devido aos fenômenos de condutividade elétrica ( $\epsilon''_{\sigma}$ ) em soluções iônicas (Figuras 8, 9 e 10); e dissipações em sistemas heterogêneos devido à polarização interfacial, também chamada de polarização Maxwell-Vagner<sup>1,5</sup> ( $\epsilon''_{\text{mw}}$ ) (Figura 9).



**Figura 8:** Deslocamentos de espécies iônicas e movimentos de orientação de moléculas polares devido ao campo elétrico pulsado.

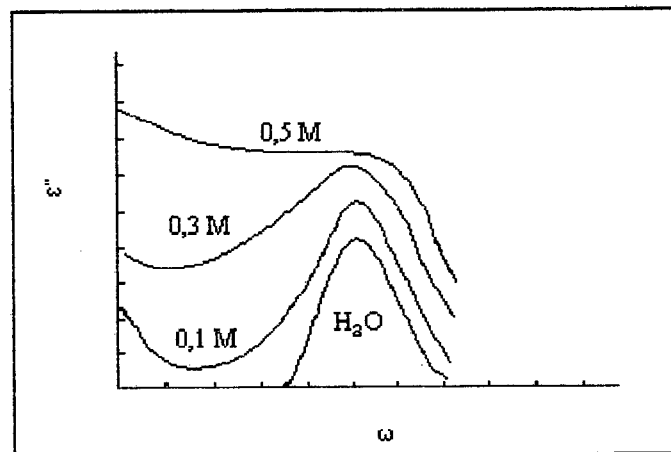


**Figura 9:** Fenômenos dissipativos em função da frequência. Condutividade ( $\sigma$ ), relaxação dipolar (d), efeito Maxwell-Wagner (mw).

Tais fenômenos ocorrem em frequências baixas (proporcionais aos movimentos moleculares e iônicos), próximos às frequências de relaxação dipolar ( $\epsilon''_d$ ) como demonstram as figuras 9 e 10. Esses são os principais

mecanismos de aquecimentos dielétricos, pois como citado anteriormente, os fenômenos ressonantes de dissipação (relacionados com movimentos vibracionais e eletrônicos) ocorrem em frequências maiores (Figura 5).

$$\varepsilon''_{\max} = \varepsilon''_d + \varepsilon''_{\sigma} + \varepsilon''_{mw} \quad (36)$$

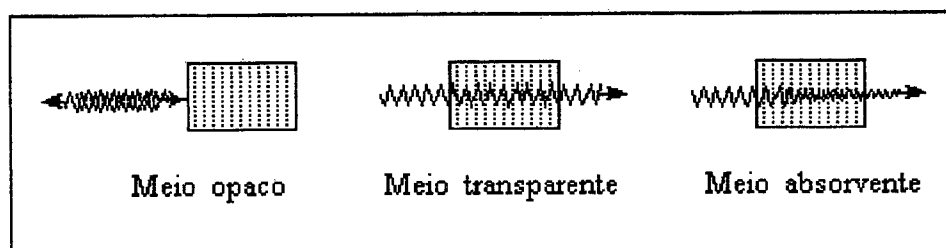


**Figura 10:** Influência da condutividade na permissividade dissipativa para soluções de NaCl.

## 1.4. MEDIDAS DE PERMITIVIDADE DIELÉTRICA

O conhecimento das propriedades dielétricas de materiais a serem aquecidos sob a irradiação de microondas (aquecimento dielétrico) é essencial para uma melhor realização deste processo.

Generalizando, os materiais podem ser classificados em três grupos (Figura 11): **i)** opacos, materiais que refletem as microondas, como as superfícies metálicas; **ii)** transparentes, materiais que permitem a passagem de microondas sem relevante dissipação de energia, de baixa permitividade ( $\epsilon < 10$ ) ou em estado sólido onde as rotações moleculares são inibidas, como vidros, plásticos, policarbonatos, teflon,..., e **iii)** absorventes, materiais de razoável permitividade dielétrica ( $\epsilon > 10$ ), constituídos de moléculas polares ou de soluções iônicas onde a dissipação é bastante favorecida.



**Figura 11:** Comportamento de diferentes materiais frente à irradiação de microondas.

Devido às mudanças nesta permitividade dielétrica causadas por variações de temperatura, composição, densidade, viscosidade e frequência utilizada, a medida destas propriedades torna-se de grande complexidade.



Um dos principais requisitos na medida de permitividade dielétrica é o estado físico da amostra. Se a amostra é gasosa ou líquida, uma grande quantidade (10-50ml) se faz necessária para a medida direta. Para amostras sólidas, uma forma mais elaborada de preparação é exigida e, normalmente são usadas pastilhas entre as placas do capacitor<sup>5,6</sup>.

Devido às dificuldades apresentadas por certas amostras em medidas diretas, usa-se medir a permitividade de soluções diluídas da amostra em solventes apolares, principalmente em benzeno (considerando as interações solvente-soluto negligenciáveis). Então, a permitividade dielétrica da amostra é obtida indiretamente pelo método de Debye<sup>5,6</sup> (Eq.37). Neste caso, a polarização da solução é dada em função da polarização do solvente ( $P_1$ ) e do soluto ( $P_2$ ).

$$P_{\text{sol}} = X_1 P_1 + X_2 P_2 \quad (37)$$

onde  $X_1$  e  $X_2$  são as frações molares dos componentes, como

$$P_{\text{sol}} = \frac{(\epsilon_{\text{sol}} - 1)}{(\epsilon_{\text{sol}} + 2)} \frac{(PM_1 X_1 + PM_2 X_2)}{d_{\text{sol}}} \quad (38)$$

sendo  $PM_1$  e  $PM_2$  os pesos molares do solvente e do soluto,  $d_{\text{sol}}$  a densidade e  $\epsilon_{\text{sol}}$  a permitividade da solução.

Como  $P_{\text{sol}}$  pode ser obtido através da medida direta de  $\epsilon_{\text{sol}}$  e  $d_{\text{sol}}$ , e um solvente apolar tem somente polarização induzida,  $P_1$  é obtida por:

$$P_1 = P_i \approx \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{PM_1}{d_1} \quad (39)$$

onde  $n$  é o índice de refração e  $d_1$  a densidade do solvente.

Utilizando os valores obtidos para  $P_{sol}$  (Eq.38) e  $P_1$  (Eq.39) na equação 37, obtém-se  $P_2$  através da equação 40

$$P_2 = \frac{(\epsilon_2 - 1)}{(\epsilon_2 + 2)} \frac{PM_2}{d_2} \quad (40)$$

tem-se  $\epsilon_2$ , a permitividade do soluto na solução (normalmente numa concentração de até 5% em moles de soluto). Através de uma curva de calibração obtém-se o valor corrigido da permitividade para a substância pura ou simplesmente<sup>12</sup> pela equação 41

$$\epsilon_{sol} = X_1 \epsilon_1 + X_2 \epsilon_2 \quad (41)$$

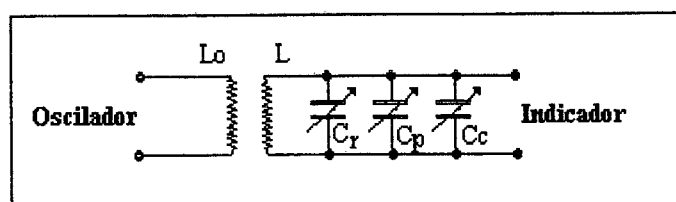
#### 1.4.1. MEDIDAS DE PERMITIVIDADE DIELÉTRICA A BAIXAS FREQUÊNCIAS

As medidas de permitividade dielétrica, dependendo da frequência, requerem técnicas especiais.

Como descrito anteriormente, a permitividade dielétrica pode ser obtida medindo-se a capacitância de um capacitor com o dielétrico entre as placas e, posteriormente, sem o dielétrico (Eq.1).

Na prática, a medida de permitividade dielétrica para baixas frequências ( $\epsilon_s$ ), até por volta de 100MHz, pode ser feita de maneira simples por métodos que utilizam pontes de impedância (pontes de Wheastone) e, principalmente, por métodos ressonantes<sup>6</sup>.

O princípio do método ressonante consiste em um circuito ressonante (Figura 12) composto de uma bobina com indutância  $L$  e de uma combinação de capacitores: o capacitor que contém a amostra, chamado de condensador ( $C_c$ ), o capacitador calibrador ( $C_p$ ) e o capacitor de ajuste fino ( $C_r$ ).



**Figura 12:** Representação de um aparelho para medidas de permitividade pelo método de ressonância.

Este circuito é acoplado indutivamente a uma bobina lateral com indutância ( $L_o$ ), ligada a um oscilador de corrente alternada na frequência de 1,8 MHz. A condição de ressonância (Eq.42), após a adição do dielétrico no condensador  $C_c$ , é obtida pelo ajuste dos capacitores  $C_p$  e  $C_r$ , e é indicada por um cristal de quartzo. Através de uma curva de calibração, obtém-se os valores da permitividade dielétrica estática (para baixas frequências)<sup>13</sup>.

$$C = C_c + C_p + C_r = \text{Constante} \quad (42)$$

## 1.4.2. MEDIDAS DE PERMITIVIDADE EM FREQUÊNCIAS INTERMEDIÁRIAS

Em frequências intermediárias (RF e MO), onde ocorrem grande parte dos fenômenos de relaxação, a medida da permitividade em diferentes frequências revela informações sobre a natureza das interações entre solvente e soluto<sup>14-17</sup>, estruturas intermoleculares<sup>18,19</sup>, dissociação de eletrólitos fracos<sup>20,21</sup>, estrutura de compostos orgânicos em fases plásticas<sup>22</sup>, estrutura-composição e polarização interfacial Maxwell-Wagner em micro-emulsões<sup>23,24</sup>, transições de fases em cristais líquidos<sup>25,26</sup>, condutividade de óxidos condutores<sup>27</sup>, etc.

Para esses estudos fisico-químicos que relacionam propriedades dielétricas e termodinâmicas é exigida uma relativa precisão nas medidas de permitividades; para tanto, são utilizados analisadores de impedância em variadas frequências como os modelos Hewlett-Packard HP4191A (1MHz - 1GHz), HP4192A (5Hz - 13MHz), HP4800A (5Hz - 500MHz), HP4815A (0.5 - 100MHz) e HP4917 (10KHz - 13MHz), disponíveis comercialmente.

No entanto, para materiais a serem aquecidos sob microondas, a permitividade, em frequências intermediárias, é medida em cabos coaxiais, em guias de ondas ou, ainda, em cavidades ressonantes através da determinação da constante de propagação da onda eletromagnética no dielétrico<sup>1</sup>.

## 1.5 FORNO DE MICROONDAS

O uso de fornos de microondas está intimamente ligado a história da descoberta e utilização das ondas eletromagnéticas. Hertz trabalhou com ondas eletromagnéticas de 1888 a 1894, revelando suas propriedades de propagação retilínea e sua reflexão em superfícies metálicas. Righi e Branly estudaram, em 1890, os efeitos destas ondas sobre diferentes materiais, descobrindo a extraordinária capacidade de absorção pela água.

De 1890 a 1904 foram desenvolvidas as técnicas de microondas e, em 1918, era desenvolvido uma potente fonte geradora de microondas, o magnetron. Um pouco mais tarde, com as ameaças de guerra, e mesmo com a própria guerra, as técnicas de microondas ganharam um impulso decisivo (eram capazes de detectar aviões e orientar navios, auxiliando nos serviços de defesa).

A partir do fim da 2ª guerra, o engenheiro Percy Spenor teve a idéia de utilizar magnetrons para cozinhar alimentos (ele havia trabalhado na instalação de radares, onde vários operadores sofriam queimaduras por imprudência ou inadvertência, e conhecia a ação das ondas sobre a água).

A empresa Raythom, que dispunha de um enorme estoque de magnetrons para radares, foi a primeira a fabricar fornos de microondas; o primeiro forno foi instalado em um avião militar para aquecer marmitas congeladas.

Em 1947, a marinha dos Estados Unidos lança um edital para aquisição de fornos para submarinos. A Westinghouse e a G&E entram no mercado, porém, sem muita convicção. Assim, os fornos domésticos têm um crescimento extremamente lento até 1960, quando os japoneses

entram no mercado e desde 1970 passaram a exportar para os Estados Unidos uma parcela de sua produção<sup>28</sup>.

### 1.5.1 O MAGNETRON

O mais comum gerador de microondas usado em trabalhos modernos é o magnetron, que é uma válvula diodo (Figura 13) cujo papel é converter a energia elétrica em ondas eletromagnéticas.

O Magnetron é constituído de um cilindro de metal não-magnético, como o cobre, com um diâmetro aproximadamente de 5 cm (o anodo). No centro do cilindro, um filamento, normalmente em níquel (o catodo).

No cilindro existem diversas cavidades que determinam a frequência de operação. Nos extremos da válvula são colocados ímãs permanentes (Figura 13) que incidem um campo magnético no feixe de elétrons gerado pelo catodo, provocando aceleração e desaceleração dos elétrons, e, assim, posteriormente a emissão de radiação eletromagnética na frequência de microondas<sup>6</sup>.

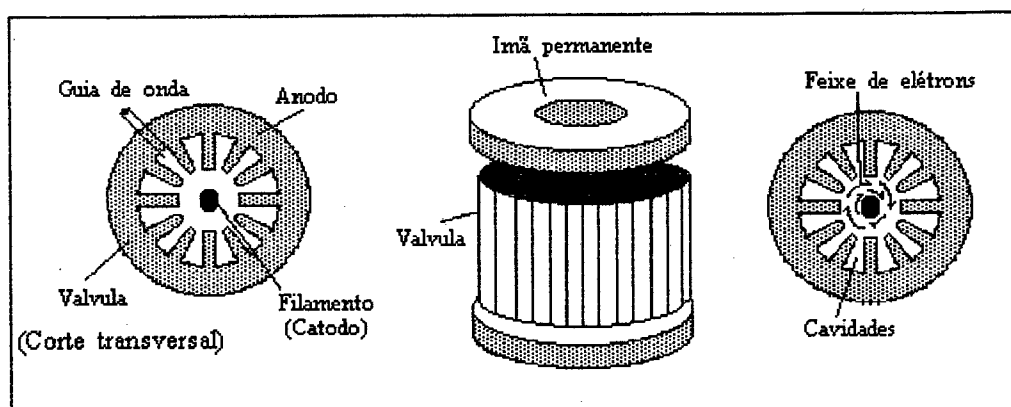


Figura 13: O gerador de microondas magnetron.

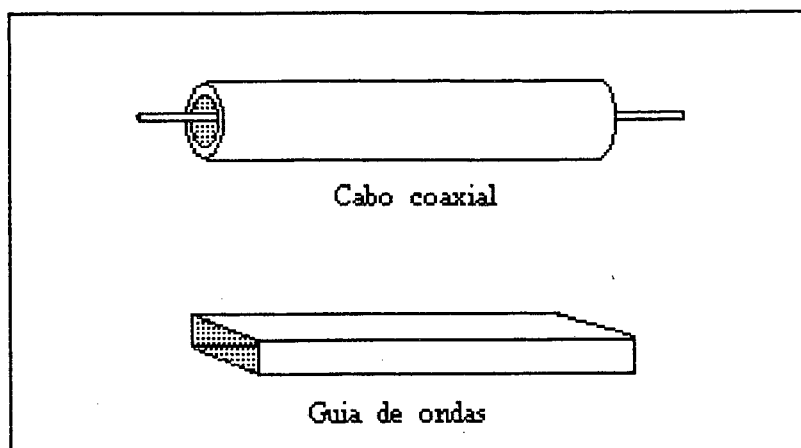
Ao magnetron é ligado um cabo coaxial ou um guia de onda, que tem a função de direcionar a radiação produzida para a caixa ressonante, o forno propriamente dito.

Os fornos de microondas domésticos possuem sobre o anodo do magnetron um termostato ou protetor térmico que tem por função proteger a válvula contra eventual super aquecimento provocado, por exemplo, por uma falha no sistema de ventilação<sup>28,29</sup>.

### **1.5.2 CABOS COAXIAIS E GUIAS DE ONDA**

O transporte das microondas pode ser feito por dois meios: cabos coaxiais ou guias de ondas (Figura 14). Os cabos coaxiais podem levar do gerador até o ponto de utilização, as microondas de baixa potência, como no caso de telecomunicações. Quando se requer a transmissão de altas potências, usa-se os guias de onda<sup>1,6,28</sup> e não cabos coaxiais que superaqueceriam devido às perdas dielétricas em potências elevadas

Os guias de onda são simples tubos metálicos, geralmente retangulares, no interior dos quais as microondas são refletidas, do mesmo modo que a luz nas fibras óticas.



**Figura 14:** Os transportadores de microondas: cabo coaxial e guia de ondas.

Existem dois tipos básicos de guias de onda, no primeiro, o campo elétrico é perpendicular ao eixo do guia de onda. Esse tipo de guia de onda é chamado de “guia de onda elétrica transversa” (TE). No outro tipo de guia de onda, o campo magnético é perpendicular ao eixo, este outro é chamado “guia de onda magnética transversa” (TM).

No primeiro (o mais usado), o número de ondas é determinado na direção do eixo X (eixo de propagação) do guia de onda, por isso usa-se a denotação<sup>5,6</sup>:  $TE_{01}$ .

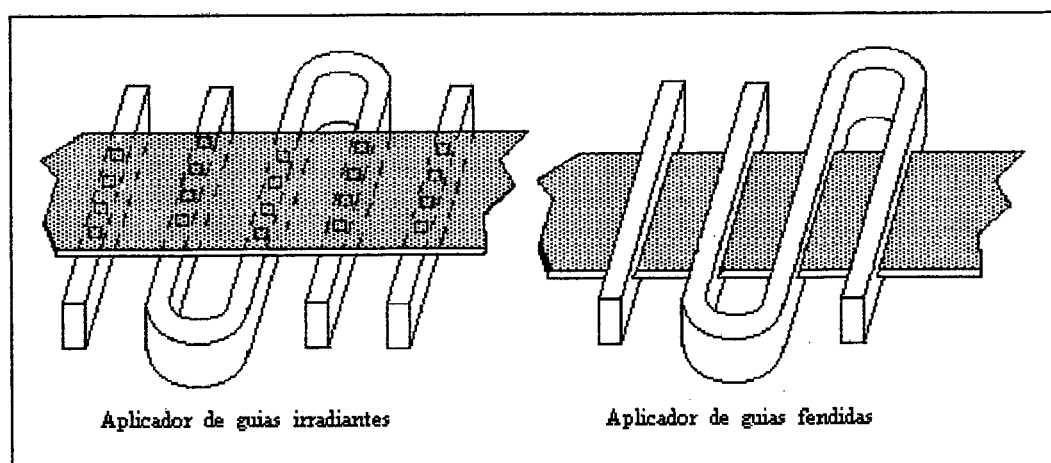
### 1.5.3 APLICADOR E CAIXA RESSONANTE

O último elemento básico do equipamento, o aplicador, corresponde ao forno ou conjunto destinado a receber o material a ser tratado. Diferentes tipos de aplicadores são utilizados de acordo com os processos a serem desenvolvidos.



O aplicador utilizado em fornos de microondas domésticos é a cavidade ressonante de modalidade única, contruída de forma que vários fenômenos de ressonância ocorram em seu interior. A energia ali dissipada é proporcional ao quadrado do campo elétrico ( $E^2$ ).

Nas aplicações industriais, a fabricação não sofre exigências tão rígidas quanto às das telecomunicações; normalmente, os usuários constroem seus guias de ondas e aplicadores com chapas de ferro ou aço cuidadosamente dobradas. Nesses casos, é preciso um cuidado especial na montagem das flanges, empregadas na conexão do guia de onda com o gerador ou com o aplicador, afim de evitar fugas ou reflexões dissipativas.



**Figura 15:** Aplicadores de microondas para materiais espessos.

Quando o tratamento deve ser efetuado de forma contínua sobre materiais mais espessos (Figura 15), a melhor solução é o aplicador com guias irradiantes dotados de armadilhas (traps), podendo ainda lançar-se mão do aplicador com seções retangulares dotadas de fendas longitudinais (guias fendidas), afim de permitir a passagem do material<sup>28</sup>.

## 1.6 USO DE MICROONDAS NA INDÚSTRIA

A utilização da energia de microondas em processos industriais vem sendo realizada desde a década de 60 em vários países<sup>1</sup>.

Vários processos são conduzidos com grandes reduções de tempo, de energia, de espaço físico, e de custos em geral: cozimento de pães, batatas, bolos<sup>1</sup>, galinhas, bacon, carne<sup>30</sup>, arroz, grãos e massas<sup>31</sup>; tostagem de fígado, feijão, castanhas, cacau e carnes; coagulação de proteínas de peixes; germinação de sementes; produção de óleo a partir de castanhas; secagem de cebolas, macarrão, castanhas e vitaminas; secagem a baixas pressões para evitar degradações de sucos de frutas, grãos de soja, milho, arroz e amendoim; secagem por sublimação de molho de maçã, cenouras<sup>32</sup>; fusão de gorduras, sorvetes e chocolates; pasteurização de pães<sup>33</sup>, batatas descascadas, presunto, suco de laranja e leite; esterilização de pães, pizzas, batatas, yogurt, água<sup>34</sup>, grãos, solo, roupas, cosméticos e ampolas médicas; inativação de enzimas degradadoras; secagem de talcos antisépticos; controles microbiais<sup>35</sup>; vulcanização de borracha<sup>36</sup>; cura de resinas<sup>37</sup>; polimerizações; fixação de tintas; secagem de papel, madeira, algodão e tabaco<sup>38</sup>.

A classificação dos processos é feita de acordo com a quantidade de energia envolvida, processos com potências maiores que 100 KW são considerados de escala industrial, processos com potências entre 5 e 100 KW são classificados como de escala piloto, e processos com potências entre 500 e 5000 W são considerados processos laboratoriais<sup>1</sup>.

Os sucessos da utilização da energia de microondas na indústria se devem a diversos fatores. O aquecimento, além de ser seletivo, possui grande penetração, e ainda, os processos sob microondas gastam menos tempo e energia que os processos convencionais.

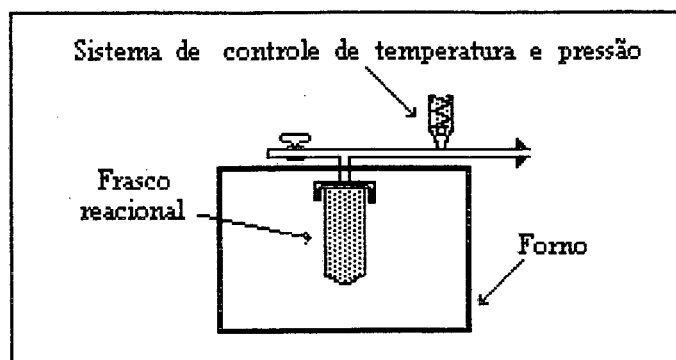
Os principais problemas relacionam-se ao mal planejamento, à falta de comunicação entre o empresário e o projetista, à falta de assistência técnica especializada, à manufatura de produtos disponíveis somente em determinadas estações, e à concorrência de energias provenientes de recursos naturais mais baratos. Desta forma, torna-se indispensável o acompanhamento por pessoas especializadas em tais aplicações<sup>1</sup>.

## 1.7 USO DE MICROONDAS EM LABORATÓRIOS DE QUÍMICA

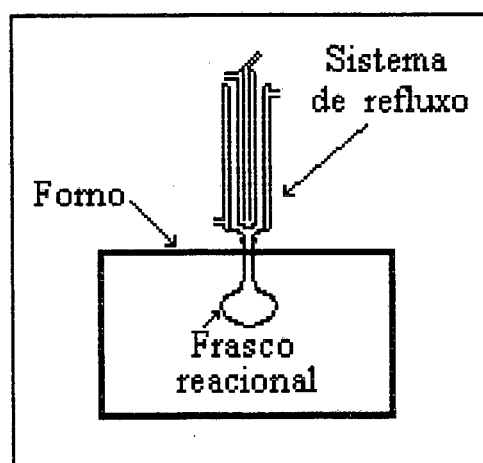
O uso da energia de microondas na Química teve início em 1969 com um processo de polimerização<sup>2</sup>. Hoje, muitos são os trabalhos realizados com a aplicação de microondas: digestão de materiais para análises<sup>39-40</sup>, secagem de sais e reagentes sólidos<sup>41</sup>, em sínteses inorgânica<sup>42</sup> e orgânica<sup>3,4,43-52</sup>.

Os bons resultados obtidos demonstram as potencialidades e vantagens desta nova técnica comparada aos métodos convencionais. Na Química, grande número de reações como substituições nucleofílicas<sup>3</sup>, esterificações<sup>3,43-44</sup>, hidrólises<sup>3,45-46</sup>, oxidações<sup>3</sup>, rearranjos<sup>4,47</sup>, Diels-Alder<sup>4,48</sup>, Claisen<sup>4</sup>, condensações<sup>47</sup>, aminações redutivas<sup>47</sup>, síntese de rádio fármacos<sup>49</sup>, sulfonações<sup>50</sup>, racemizações<sup>51</sup> e ciclizações<sup>51</sup> podem ser realizadas até 1240 vezes mais rapidamente quando conduzidas em fornos de micro-ondas.

Os sistemas onde as reações foram realizadas são variados: sistemas de frascos fechados<sup>3,4,45,49,50</sup>, sistemas de frascos fechados com controle de temperatura e pressão<sup>44,46,52</sup> (Figura 16), sistemas de frascos abertos<sup>48</sup>, sistemas de frascos abertos com suportes sólidos<sup>47</sup>, sistemas com refluxos externos<sup>43,53,54</sup> (Figura 17) e sistemas de fluxo contínuo<sup>51</sup> (Figura 18).



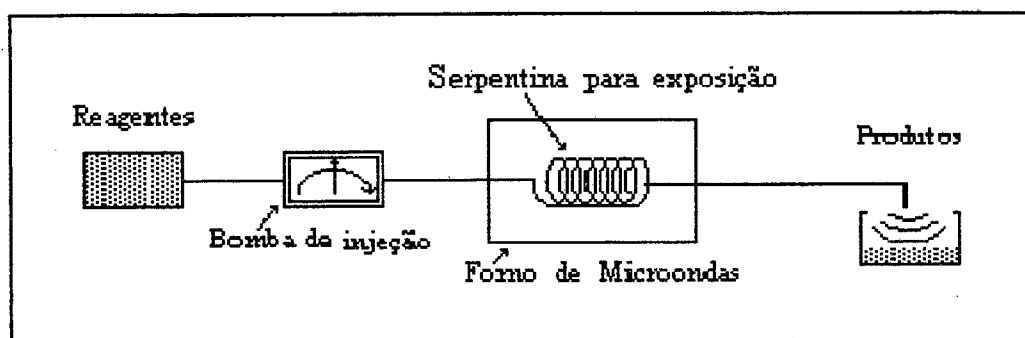
**Figura 16:** Sistema reacional sob microondas com controle de temperatura e pressão.



**Figura 17:** Sistema reacional sob microondas com refluxo externo.

✱ O aumento na velocidade das reações em fornos de microondas tem gerado controvérsias. Alguns autores atribuem o aumento da velocidade de reação ao aumento da pressão em sistemas fechados<sup>3,4,52</sup>.

Outros autores afirmam que o efeito do aumento da velocidade de reação é devido somente à alta temperatura alcançada em certos pontos da solução (gradientes de temperatura bastante elevados).<sup>44-46,50</sup> Outros, ainda, sugerem efeitos não-térmicos como fragilização de ligações<sup>43,48</sup>.



**Figura 18:** Sistema reacional de fluxo contínuo sob microondas.

## 1.8 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Entre as razões que podem ser registradas para a realização do presente trabalho, citam-se: ( i ) o estudo do uso da energia --de microondas na frequência de 2,45 GHz em reações orgânicas que necessitam condições bastante energéticas para ocorrerem. Foram escolhidas reações de interesse comercial e ou industrial, como reações de isomerização do safrol e do eugenol, reações de substituições nucleofílicas aromáticas em benzenos dissubstituídos e reações de esterificação do ácido benzóico com álcoois alifáticos; ( ii ) a interpretação físico-química dos resultados obtidos nas reações realizadas em meio homogêneo e sob a pressão atmosférica através da teoria clássica da polarização de Debye, base do aquecimento dielétrico<sup>1,5,6</sup>; (iii ) uma maior compreensão da interação da matéria com este tipo de energia, pois cada vez mais o homem se vê cercado de forma voluntária ou não, da energia eletromagnética, seja nas telecomunicações ou serviços de segurança, serviços de saúde, processos industriais e domésticos; ( iv ) abertura de uma nova linha de pesquisa; e ( v ) formação pessoal.

## **II MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS**

Os reagentes utilizados neste trabalho eram de pureza analítica e de procedência Merck, Reagen, Aldrich, Riedel ou Carlo Erba.

O safrol e o eugenol usados nas reações de isomerização foram doados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas da FURB.

Como solventes foram usados: éter etílico, DMSO, DMF e benzeno de procedência Merck, água destilada e  $\text{DCCl}_3$  (99,8%) da Aldrich, utilizado na obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear.

As reações conduzidas convencionalmente foram realizadas em aparelhagem de refluxo (14/20), em manta de aquecimento Fisason M12 (80W). As reações sob a energia de microondas foram realizadas em um forno Continental 2001 (2,45GHz/500W), adaptado com sistema de refluxo e de agitação mecânica. Na agitação foi usado um agitador mecânico Pachane modelo 030 com quatro velocidades.

Na extração dos solventes foi usado um evaporador rotatório Buch RE 111/461.

Os espectros na região de UV-visível foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8452A. Os espectros na região de infra-vermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem MB séries FTIR. Um aparelho Bruker AC de 200MHz de ressonância magnética nuclear para o registro dos espectros de RMN de protons.



No acompanhamento das reações de esterificações foi usado um aparelho de cromatografia de alta performance (HPLC) Beckman com coluna C18 ODS Shin-pack Shimadzu interfaciado com um programa Microquímica MQIN/8PCA para cromatografia.

Essas reações foram acompanhadas por cromatografia líquida de alta performance por detecção de UV-visível<sup>55,56</sup> (274nm), em um fluxo de 0,5mL/min da fase móvel MeOH/ácido fosfórico 0.1molar tampão pH 3,5 (1/1).

As medidas de condutividade foram obtidas em um condutivímetro Analion modelo C-701 (1000Hz), as de índice de refração em um refratômetro Atago 3T (586nm), e as de constante dielétrica em um aparelho Dekameter DK03 (1800Hz) através do método de ressonância (Figura 12).

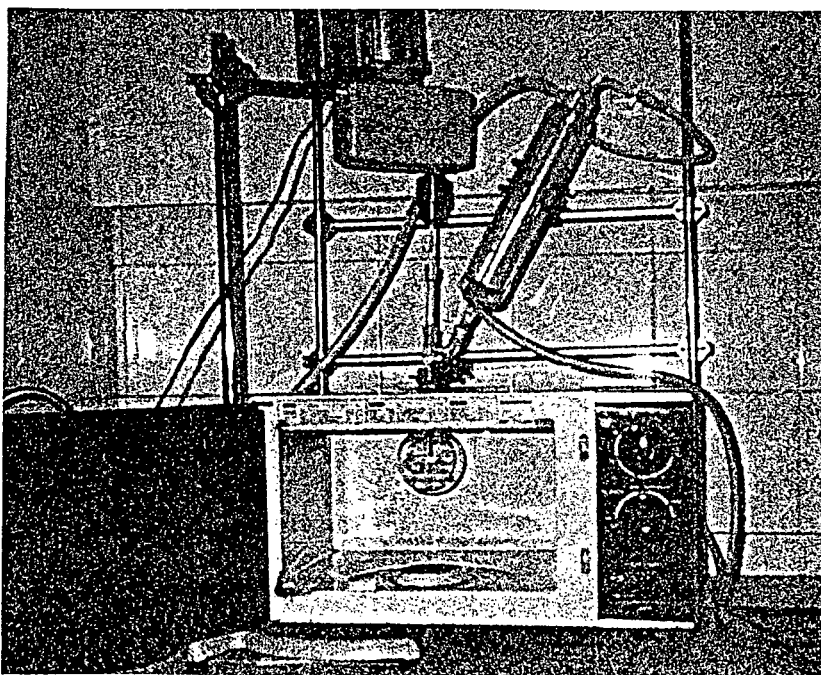
O controle da temperatura durante as medidas e a refrigeração do sistema de refluxo das reações foi realizado utilizando-se um banho termostaticado Microquímica MQBTZ99-20.

## 2.2 SISTEMA REACIONAL SOB MICROONDAS

A partir de um furo na parede superior do forno, adaptou-se um condensador com refrigeração interna e externa (composto por uma camisa de 28cm e por um dedo frio de 30cm), e um eixo com pá giratória para a agitação mecânica (Figura 19).

Para evitar vazamentos de microondas, é necessário que esse furo tenha diâmetro inferior ao comprimento de onda da irradiação, no presente caso 12cm (2,45GHz)<sup>52</sup>.

A adaptação do sistema de agitação mecânica, bem como da aparelhagem da vidraria em geral utilizada nas reações sob microondas, foram projetadas no laboratório 303 do Departamento de Química da UFSC e confeccionadas na oficina de vidro do mesmo departamento.



**Figura 19:** Sistema reacional sob microondas com refluxo externo e agitação mecânica

## 2.3 ISOMERIZAÇÕES DO SAFROL E EUGENOL SOB MICROONDAS

Uma mistura contendo 2,0g de safrol (0,0124 moles) ou eugenol (0,0122 moles), 30ml de álcool e KOH (2M ou 4M), foi aquecida convencionalmente ou sob a energia de microondas. A formação dos produtos foi acompanhada por espectroscopia UV-visível<sup>56</sup> (iso-safrol 304nm e iso-eugenol 300nm), através da retirada de alíquotas.

Os produtos foram isolados através da neutralização da solução reacional com 40ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% e posterior extração com 15ml de éter etílico por duas vezes. O extrato etéreo foi secado com adição de MgSO<sub>4</sub> anidro<sup>53</sup>, o solvente foi evaporado em evaporador rotatório, e o resíduo destilado, restando o produto.

A caracterização dos produtos foi realizada através da espectroscopia de infra-vermelho<sup>57-59</sup> e ressonância magnética nuclear de prótons<sup>60</sup> (Tabela 1, Figura 20).

**Tabela 1:** Propriedades espectroscópicas dos produtos das reações de isomerização do safrol e do eugenol.

<i>Produto</i>	<i>UV-Vis, <math>\lambda_{max}</math> (nm)<sup>a</sup></i>	<i>IR, <math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></i>	<i>RMN <sup>1</sup>H, <math>\delta</math> (ppm)<sup>c</sup></i>
Iso-safrol (trans)	260(log a <sub>m</sub> =4,07) 304(log a <sub>m</sub> =3,71)	3008, 2790, 1610, 1040, 860, 810	6,85-6,75(3H,m) 6,34(H,d,14Hz) 6,25-6,15(H,m) 5,87(2H, s) 1,83(3H,dd, 1,5 e 8Hz)
Iso-eugenol (trans)	260(log a <sub>m</sub> =4,22) 300(log a <sub>m</sub> =3,70)	3450, 3010, 1893, 1611, 1357, 1035, 960, 860, 810	6,82-6,76(3H,m) 6,40(H,d,13Hz) 6,15-6,03(H,m) 5,65(H,s,) 3,82(3H,s,) 1,83(3H, dd, 1,5 e 8Hz)

a) em etanol.

b) amostra na forma de filme.

c) em DCCl<sub>3</sub>, com TMS como referência.

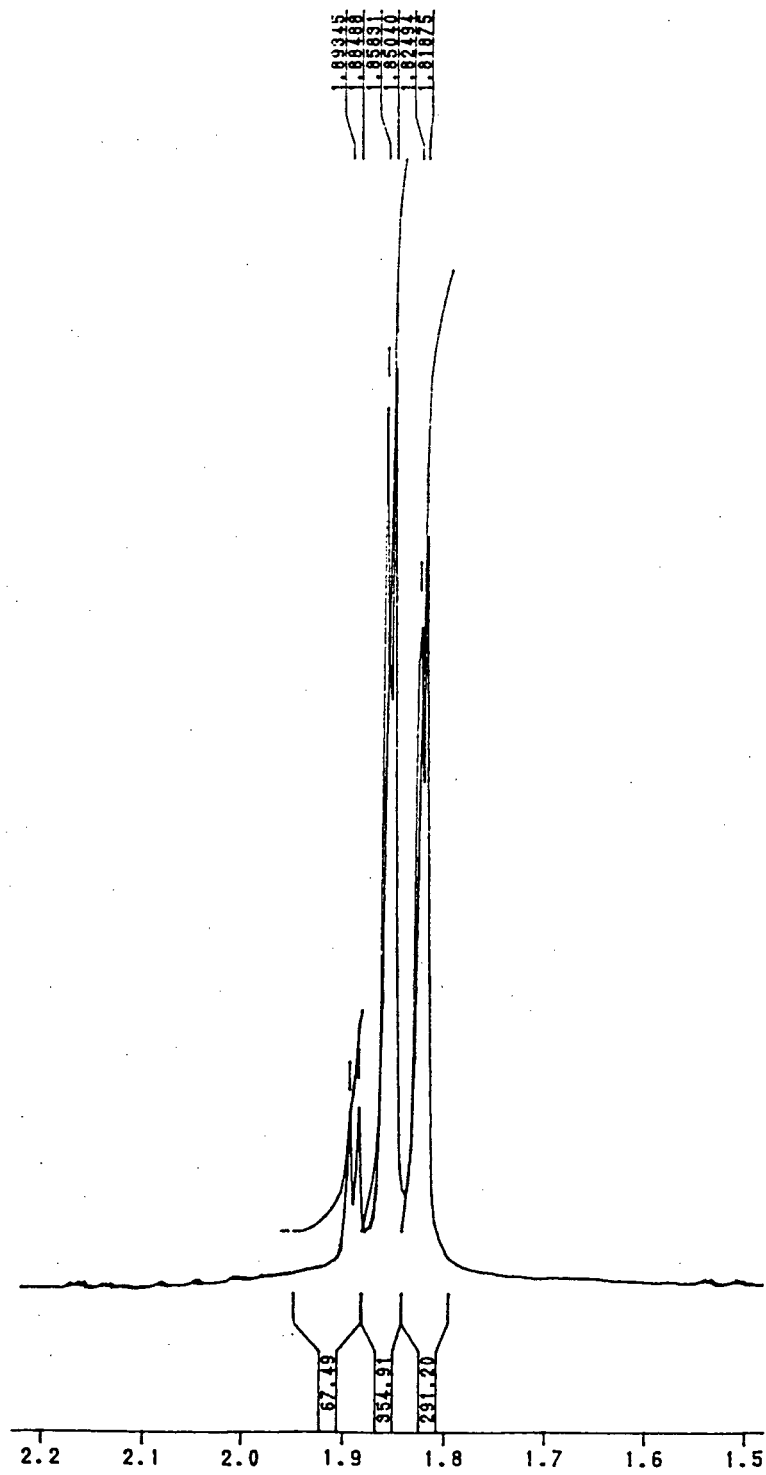


Figura 20: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da reação de isomerização do safrol sob microondas.

## 2.4 SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS SOB MICROONDAS

Uma solução composta por 0,01 moles do derivado de benzeno dissubstituído, 0,02 moles de piperidina (ou 0,01 moles de t-BuOK) e 20ml de DMSO ou de DMF (preveamente destilados para evitar problemas de instabilidade com certos produtos)<sup>61</sup>, foi aquecida em refluxo convencional e sob microondas. A formação dos produtos foi acompanhada por espectroscopia de UV-visível através da retirada de aliquotas.

Após resfriar, a solução foi neutralizada com 20ml de ácido acético 5% e o produto extraído com 15ml de éter etílico duas vezes. O extrato etéreo total foi seco com MgSO<sub>4</sub> e evaporado em evaporador rotatório, restando o produto, o qual foi recristalizado e pesado.

Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho<sup>57,58</sup> e ressonância magnética nuclear de prótons<sup>59,62</sup>, e ainda pelos ponto de fusão<sup>63-66</sup> (Tabela 2 e 3).

**Tabela 2:** Constantes físicas e espectroscópicas dos produtos das reações de substituição nucleofílica aromática com o nucleófilo piperidina.

<i>Produto</i>	<i>Pf (°C)</i>	<i>UV-Vis, <math>\lambda_{max}(nm)</math><sup>a</sup></i>	<i>IV, <math>\nu(cm^{-1})</math><sup>b</sup></i>	<i>RMN<sup>1</sup>H, <math>\delta</math> (ppm)<sup>c</sup></i>
4-piperidínio-benzaldeído	61-63	336(log $a_m = 4,21$ )	3080, 2917, 2720, 1126, 960, 810	10 (H, s) 7,9-6,9 (4H, A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ) 3,4 (4H, s) 1,6 (6H, s)
4-piperidínio-acetofenona	87-89	344(log $a_m = 4,31$ )	3078, 2928, 2848, 1429, 1124, 960, 820	7,9-6,9 (4H, A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ) 3,4 (4H, s) 2,4 (3H, s) 1,6 (6H, s)
4-piperidínio-nitrobenzeno	102-104	392(log $a_m = 4,19$ )	3027, 1310, 1137, 950, 810	7,9-6,9 (4H, A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ) 3,4 (4H, s) 1,6 (6H, s)

a) em etanol.

b) amostra na forma de pastilha de KBr.

c) em DCCL<sub>3</sub>, com TMS como referência.

**Tabela 3:** Constantes físicas e espectroscópicas dos produtos das reações de substituição nucleofílica aromática com o nucleófilo t-butoxido.

<i>Produto</i>	<i>Pf (°C)</i>	<i>UV-</i> <i>is, λ<sub>max</sub>(nm)<sup>a</sup></i>	<i>IV, ν(cm<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></i>	<i>RMN<sup>1</sup>H, δ (ppm)<sup>c</sup></i>
4-t-butoxi benzaldeído	20-24	273(log a <sub>m</sub> =4,19)	3080, 2850, 2720, 1427, 1026, 960, 810	10 (H, s) 7,9-6,9 (4H,A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ,ArH) 1,3 (9H, s)
4-t-butoxi acetofenona	36-38	270(log a <sub>m</sub> =4,21)	3078, 2848, 1429, 1024, 960, 820,	7,9-6,9 (4H,A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ,ArH) 2,4 (3H,s) 1,3 (9H,s)

a) em etanol.

b) amostra na forma de pastilhas de KBr.

c) em DCCl<sub>3</sub>, com TMS como referência.



## 2.5 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO SOB MICROONDAS

Uma mistura de 0,013moles (1,6g) de ácido benzóico, 0,13moles de álcool (Tabela 12) e quantidades variadas de  $H_2SO_4$  concentrado foi refluxada convencionalmente e sob a energia de microondas com ou sem agitação.

As reações foram acompanhadas por cromatografia (HPLC) através da retirada de alicotas e o rendimento determinado pela integração dos picos do ácido benzóico e dos ésteres derivados do mesmo (Figura 21).

Após resfriamento a mistura foi baseificada com uma solução 5% de  $NaHCO_3$  e o éster extraído com éter etílico. O extrato etéreo foi seco com  $MgSO_4$  anidro e o éster isolado pela evaporação do solvente sob pressão reduzida.

Os produtos foram caracterizados por índice de refração<sup>56</sup>, espectroscopia de infra-vermelho<sup>57,58</sup> e ressonância magnética nuclear<sup>62</sup> (Tabela 4).

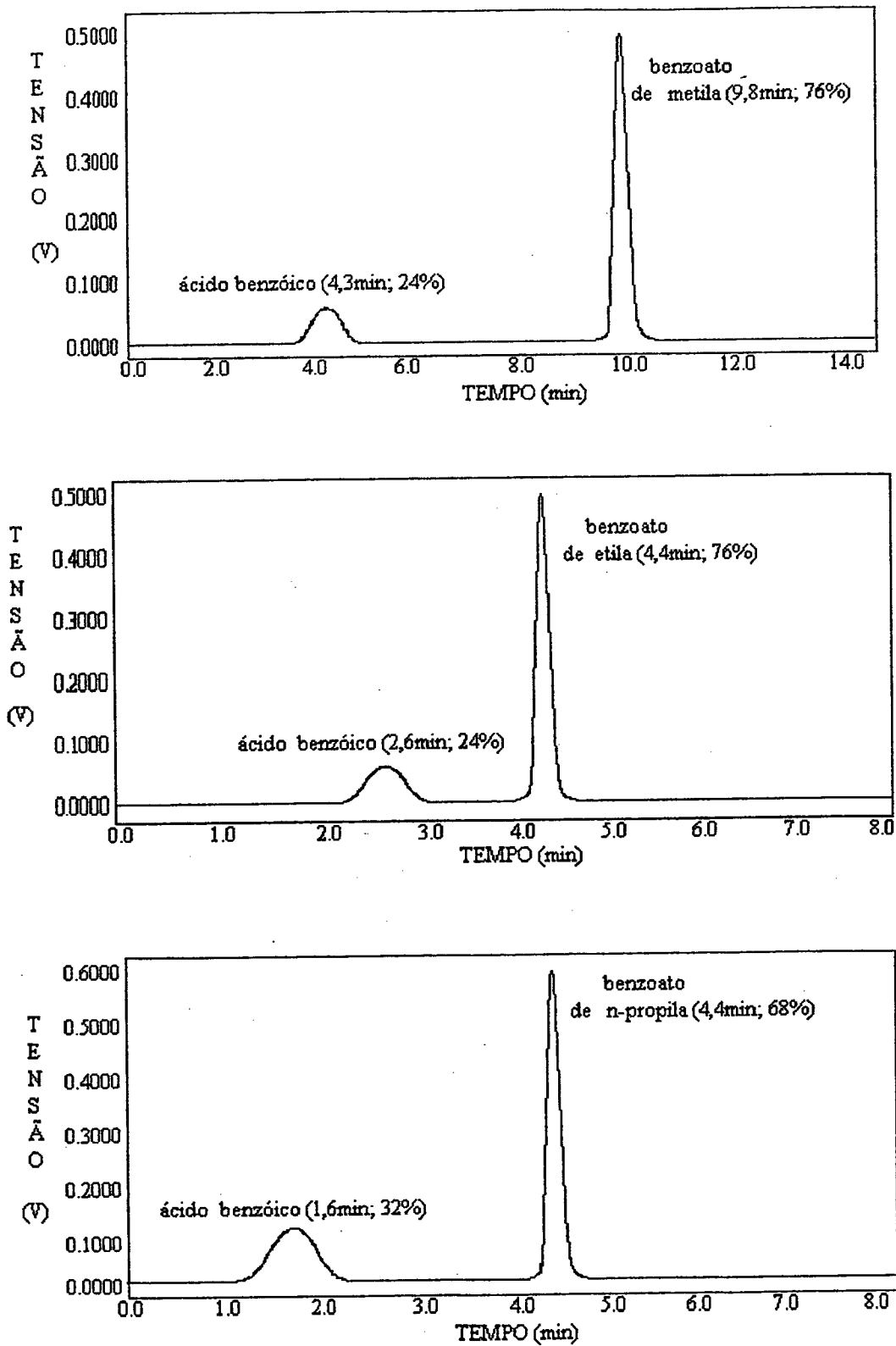
**Tabela 4:** Constantes físicas e espectroscópicas dos produtos das reações de esterificação.

<i>Produto</i>	$n_D$	<i>UV-</i> $\lambda_{is}, \lambda_{max}(nm)^a$	<i>IV, <math>\nu(cm^{-1})^b</math></i>	<i>RMN<sup>1</sup>H, <math>\delta</math> (ppm)<sup>c</sup></i>
benzoato de metila	1,5165	227(log $a_m=4,09$ ) 274(log $a_m=2,37$ )	3020, 2823, 1720, 1337, 1106, 710	8,2-7,3 (5H,m) 3,9 ( 3H,s)
benzoato de etila	1,5049	228(log $a_m=4,10$ ) 274(log $a_m=2,35$ )	3019, 2958, 2822, 1719, 1338, 1108, 942, 712	8,2-7,4 (5H,m) 4,4 (2H, m) 1,4 (3H, t)
benzoato de n-propila	1,5006	228(log $a_m=4,15$ ) 274(log $a_m=2,44$ )	3021, 2959, 2823, 1718, 1337, 1109, 942, 710	8,1-7,3 (5H,m) 4,3 (2H, m) 1,6 (2H, m) 1,3 (3H, t)

a) em etanol.

b) amostra na forma de filme.

c) em  $DCCl_3$ , com TMS como referência.



**Figura 21:** Cromatogramas das reações de esterificação exibindo seus componentes com absorção em 274 nm e seus respectivos tempos de retenção.

## 2.6 MEDIDAS DE PERMITIVIDADE

A permitividade dos reagentes foi medida em um aparelho Dekameter de forma direta ou de forma indireta.

Na forma indireta os valores de permitividade foram obtidos pela equação de Debye para misturas (Eq.41), a 25°C, em soluções diluídas em benzeno previamente seco com sódio metálico e posteriormente destilado.

As medidas de permitividade para as misturas reacionais não foram possíveis de serem realizadas, uma vez que o aparelho Dekameter possibilita apenas medidas de baixas permitividades<sup>13</sup> ( $\epsilon < 13$ ), e as soluções são constituídas por solventes polares e espécies iônicas, apresentando grandes valores de permitividade ( $\epsilon > 13$ ).

## 2.7 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

As medidas de condutividade das misturas reacionais, no tempo zero ( $t_i$ ) e no tempo final ( $t_f$ ), nas respectivas temperaturas de ebulição, foram obtidas por medidas diretas em um condutímetro previamente calibrado com uma solução de KCl 0,1molar, 12,88mS a 25° C (Anexo).

### **III RESULTADOS E DISCUSSÃO**

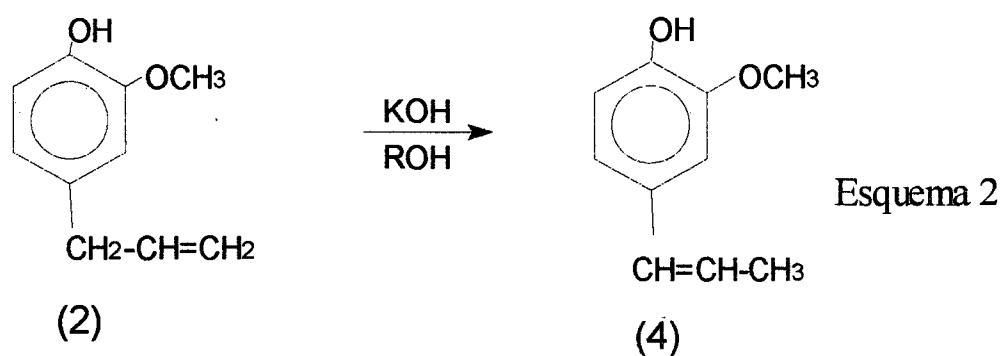
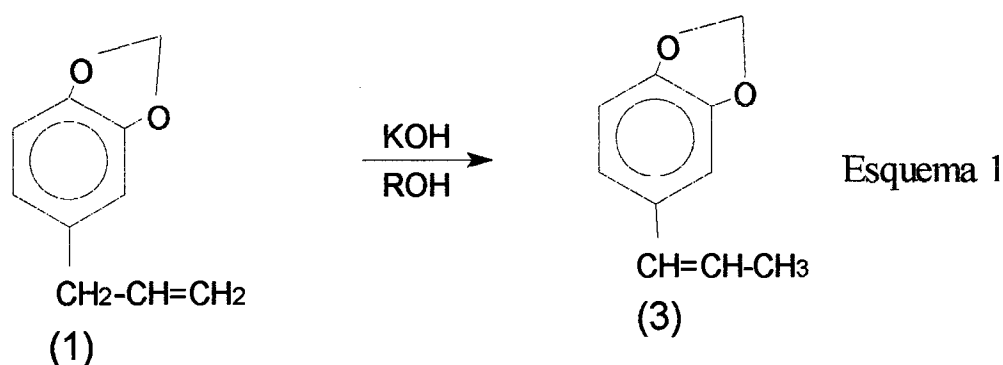
#### **3.1 SISTEMA REACIONAL SOB MICROONDAS COM AGITAÇÃO MECÂNICA**

O sistema reacional idealizado no lab. 303 para as reações sob microondas com agitação mecânica, realizadas no projeto de trabalho, mostrou-se bastante prático, eficiente e seguro quando comparado aos variados sistemas reacionais citados na literatura: i) os sistemas de frascos fechados apresentam limitações nas quantidades de reagentes a serem usadas, e riscos de explosões; ii) os sistemas de frascos abertos com suportes sólidos apresentam grandes perdas por volatilização; iii) os sistemas de fluxo contínuo envolvem uma aparelhagem muito complexa; iv) os sistemas de frascos fechados com controle de temperatura e pressão envolvem uma aparelhagem bastante complexa e apresentam, também, riscos de explosões.

O nosso sistema reacional, confeccionado em vidro pirex, apresentou-se resistente ao uso contínuo. Durante a utilização do sistema reacional não foram detectados vazamentos de microondas, e não ocorreram acidentes ou qualquer outro fato que colocasse em dúvida a segurança do método utilizado.

### 3.2 REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO DO SAFROL E DO EUGENOL SOB MICROONDAS

As reações de isomerização do safrol (1) e do eugenol (2) são de grande interesse (Esquemas 1 e 2), uma vez que os produtos, iso-safrol (3) e iso-eugenol (4), são largamente usados na preparação industrial de fármacos e fragâncias



O safrol e o eugenol são compostos facilmente encontrados, pois são os principais constituintes dos óleos essenciais de sassafrás e de cravos, respectivamente<sup>67</sup>. Estes compostos, derivados do propenil benzeno, sob condições apropriadas (meio básico e alta temperatura), são isomerizados a alcenos conjugados mais estáveis<sup>68-70</sup>.

Para o estudo do efeito da irradiação de microondas (2,45GHz/ 500W ) nas reações de isomerização do safrol e eugenol em meio homogêneo e pressão atmosférica, foram realizados experimentos variando-se o álcool usado como solvente e a concentração da base (Tabelas 5 e 6).

**Tabela 5:** Reações de isomerização do safrol sob microondas<sup>a</sup>.

Solvente	[KOH]	Aquecimento		rend	rend	t <sub>c</sub> /t <sub>mo</sub>
		Convencional	Microondas			
EtOH	2M	t <sub>c</sub>	rend	t <sub>mo</sub>	rend	t <sub>c</sub> /t <sub>mo</sub>
EtOH	2M	25h	88%	4h	90%	6,2
EtOH	4M	5h	98%	30min	99%	10,0
EtOH <sup>b</sup>	4M	4h	99%	20min	99%	12,0
1-PrOH	2M	4h	95%	1h	95%	4,0
2-BuOH	2M	3h	95%	1h	96%	3,0
1-BuOH	2M	1h	98%	20min	99%	3,0
1-BuOH	4M	15min	99%	3min	99%	5,0

a) todas reações foram repetidas três vezes.

b) presença de KCl 2M.

**Tabela 6:** Reações de isomerização do eugenol sob microondas\*.

Solvente	[KOH]	Aquecimento				
		Convencional		Microondas		
		$t_c$	rend	$t_{mo}$	rend	$t_c/t_{mo}$
EtOH	4M	5h	95%	1h	96%	5,0
1-BuOH	4M	120min	98%	40min	97%	3,0
1-Pentanol	4M	70min	98%	25min	99%	2,7
Glicol	4M	60min	99%	10min	98%	6,0
Glicerol	4M	40min	98%	3min	98%	13,2

\*) todas reações foram repetidas três vezes.

As bandas exibidas nos espectros de infra-vermelho na região de 1610 a 965  $\text{cm}^{-1}$  pelos produtos são características de grupamentos  $\text{RCH}=\text{CHR}'$  conjugados com anéis aromáticos, em especial a banda de 1610  $\text{cm}^{-1}$  demonstra que houve o deslocamento da dupla ligação<sup>60</sup>.

O sinal em 1,83 ppm nos espectros de ressonância magnética nuclear de prótons dos produtos, referente ao grupamento  $-\text{CH}_3$ , confirma que as reações de isomerização do safrol e do eugenol<sup>59</sup> ocorreram.

Os resultados mostraram que as isomerizações foram mais rápidas para o safrol, em 1-butanol, e para o eugenol, em glicerol, tanto pelo método convencional quanto sob a irradiação da energia de microondas.

As reações conduzidas sob a irradiação da energia de microondas foram 2,7 a 13,2 vezes mais rápidas que quando conduzidas em refluxos convencionais. A razão ( $t_c/t_{mo}$ ) quantifica o efeito do aquecimento sob microondas.



Essa razão entre as velocidades das reações realizadas pelos dois métodos apresentou comportamento relacionado ao valor da permitividade dielétrica estática ( $\epsilon_s$ ) do solvente (Tabela 7), como demonstram as tabelas 5 e 6. As maiores razões foram para a isomerização do safrol, em etanol, e para a isomerização do eugenol, em glicerol, solventes com as maiores permitividades dielétricas (Tabela 7).

Nas reações de isomerização foi, ainda, observada uma clara relação da razão das velocidades entre os dois métodos e a concentração de espécies iônicas na solução (Anexo). Assim, a razão das velocidades de isomerização do safrol em etanol e 2M KOH foi de 6,2; em etanol e 4M KOH foi 10,0; e etanol, 4M KOH e 2M KCl foi 12,0.

**Tabela 7:** Permitividade dielétrica estática dos compostos usados nas isomerizações<sup>a</sup>.

Composto	$\epsilon_s$	Composto	$\epsilon_s$
EtOH <sup>b</sup>	24.6	glicol <sup>b</sup>	38.7
1-PrOH <sup>b</sup>	20.3	glicerol <sup>b</sup>	42.5
1-BuOH <sup>b</sup>	17.5	safrol	3.0
2-BuOH <sup>b</sup>	16.6	eugenol	9.7
1-PeOH <sup>b</sup>	13.9	iso-safrol	3,4
		iso-eugenol	9,8

a) valores obtidos por medidas diretas ou indiretas em solução de benzeno (Eq.41) a 25°C.

b) valores da literatura<sup>71</sup>.

A proporção de isômeros cis e trans (aproximadamente 20/80) nas reações de isomerização do safrol e do eugenol<sup>59</sup>, determinada pela resolução e integração dos sinais (duplos dubletes parcialmente sobrepostos) dos grupamentos -CH<sub>3</sub> dos produtos na região de 1,89 a 1,83ppm (como demonstrado na figura 20), foi semelhante para ambos os processos, reforçando as evidências de que o efeito da irradiação de microondas é de origem térmica<sup>44-48,50</sup>.

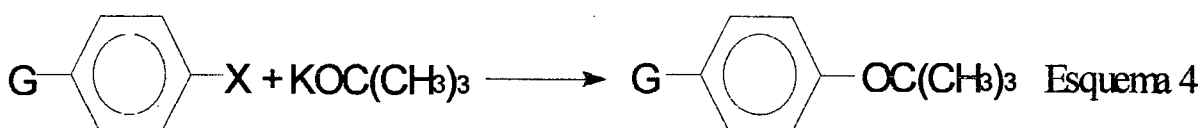
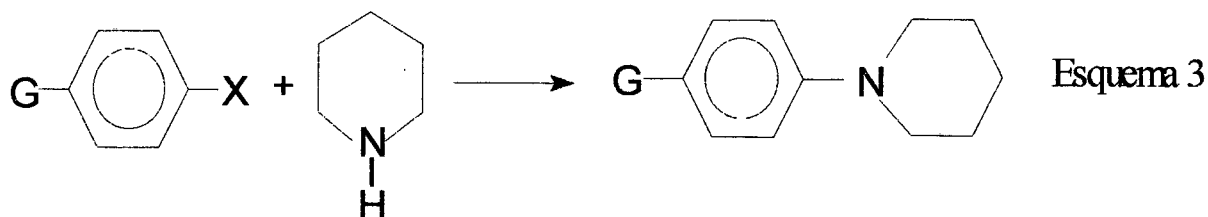
O aumento apresentado nas reações de isomerização do safrol e do eugenol quando conduzidas sob a irradiação da energia de microondas 2,45GHz/500W em meio homogêneo e pressão atmosférica normal, foi causado pelo superaquecimento em pontos localizados no interior da mistura reacional, resultado da energia transferida para a solução de forma intensa e não-homogênea (localizada), caracterizada pela ocorrência de carbonização.

Os resultados obtidos com a aplicação da energia de microondas nas reações de isomerização do safrol e do eugenol geram boas perspectivas para um estudo da utilização da energia de microondas, em escalas maiores, em reações deste tipo.

### 3.3 SUBSTITUIÇÕES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS SOB MICROONDAS

Em geral, as substituições nucleofílicas aromáticas ocorrem com dificuldades, o que as tornam impróprias para sínteses, segundo alguns autores<sup>72</sup>. Vários artificios são utilizados para contornar tais dificuldades: sonoquímica<sup>73</sup>, eletroquímica<sup>72</sup> e catálise por metais de transição<sup>72</sup>; condições mais energéticas utilizando-se nucleófilos fortes, solventes polares apróticos e grupos elétron-atraentes ligados ao anel<sup>74</sup>.

A utilização da energia de microondas, 2,45GHz/500W, em reações de substituição nucleofílica aromática, foi estudada nos derivados do benzeno dissustituídos com os nucleófilos piperidina (Esquema 3) e t-butóxido de potássio (Esquema 4), em DMSO ou DMF.



De maneira análoga às reações anteriores, de isomerização, as reações de substituição nucleofílica aromática foram conduzidas sob microondas e aquecimento convencional (Tabelas 8 e 9).

**Tabela 8:** Substituição nucleofílica aromática com o nucleófilo piperidina sob microondas\*.

Substrato	Aquecimento				
	Convencional		Microondas		$t_c/t_{mo}$
	$t_c$	rend	$t_{mo}$	rend	
4-fluornitrobenzeno	30min	94%	6min	93%	5,0
4-bromonitrobenzeno	20h	56%	5h	55%	4,0
4-iodonitrobenzeno	70h	22%	15h	20%	4,7
4-fluoroacetofenona	120min	78%	25min	80%	4,8
4-cloroacetofenona	25h	48%	6h	49%	4,2
4-bromoacetofenona	50h	23%	12h	21%	4,2
4-fluorobenzaldeido	150min	72%	35min	74%	4,3
4-clorobenzaldeido	28h	60%	7h	58%	4,0
4-bromobenzaldeido	50h	18%	13h	19%	3,8

\*) todas reações foram repetidas três vezes.

**Tabela 9:** Substituição nucleofílica aromática com o nucleófilo t-butóxido sob microondas\*.

Substrato	Aquecimento		Microondas		$t_c/t_{mo}$
	Convencional				
	$t_c$	rend	$t_{mo}$	rend	
4-fluoroacetofenona	90min	83%	7min	81%	11,0
4-bromoacetofenona	50h	29%	5li	31%	10,0
4-fluorobenzaldeido	120min	79%	10min	75%	12,0
4-clorobenzaldeido	22h	67%	120min	68%	11,0

\*) todas reações foram repetidas três vezes.

As bandas exibidas pelos espectros de infra-vermelho dos produtos das reações de substituição nucleofílica aromática tendo a piperidina como nucleófilo, na região de  $2920\text{ cm}^{-1}$ , são características de ligações C-H de grupos  $-\text{CH}_2-$  e, na região de  $1130\text{ cm}^{-1}$ , características de ligações C-N. Os sinais apresentados pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 3,41 ppm, referentes ao grupos  $-\text{NCH}_2-$ , e em 1,60 ppm referentes aos grupos  $-\text{CH}_2-$ , confirmam o sucesso nas reações (Tabela 2).

O espectro de infra-vermelho dos produtos das reações de substituição nucleofílica aromática tendo o t-butoxido como nucleófilo, apresentou bandas exibidas nas regiões de  $2890\text{ cm}^{-1}$ , características de ligações C-H de grupos  $-\text{CH}_3$ , e na região de  $1030\text{ cm}^{-1}$ , características de ligações C-O. Os sinais exibidos pelos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos

produtos em 1,30 ppm referentes ao grupo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , confirmam que as reações ocorreram (Tabela 3).

Em relação ao efeito do substituinte, observa-se a mesma ordem de reatividade<sup>72</sup> para as reações sob a irradiação de microondas e sob aquecimento convencional:  $\text{F} > \text{Cl} \geq \text{Br} > \text{I}$ ;  $-\text{NO}_2 > -\text{COCH}_3 > -\text{CHO}$ .

O aumento na velocidade das reações conduzidas sob microondas e pressão atmosférica normal foi 2,7 a 12 vezes maior que em aquecimento convencional.

Os melhores resultados foram obtidos com o nucleófilo t-butóxido de potássio em DMSO ( $t_c/t_{mo}$  de 10 a 12), um nucleófilo iônico (Anexo), mostrando novamente que a concentração das espécies iônicas presentes nas soluções influenciam no efeito das microondas sob a velocidade das reações.

**Tabela 10:** Substituição nucleofílica aromática com o substrato 4-F acetofenona e o nucleófilo piperidina em diferentes solventes\*.

Solvente	Aquecimento				
	Convencional		Microondas		$t_c/t_{mo}$
	t	rend	t	rend	
DMSO	120min	78%	25min	80%	4,8
DMF	120min	73%	45min	75%	2,7

\*) Os resultados são médias de três experimentos.

Novamente, observa-se que o aumento apresentado está relacionado com a constante dielétrica estática do solvente, pois a reação de substituição com o substrato 4-fluoroacetofenona e piperidina, apresentou o maior

efeito da irradiação de microondas quando conduzida em DMSO ( $t_c/t_{mo} = 4,8$ ) que quando em DMF ( $t_c/t_{mo} = 2,7$ ), uma vez que o DMSO possui maior permitividade dielétrica (Tabela 11).

**Tabela 11:** Permitividade dielétrica estática dos compostos<sup>a</sup> usados nas reações de substituição nucleofílica aromática sob micro-ondas.

Composto	$\epsilon_s$	Composto	$\epsilon_s$
4-fluor nitrobenzeno	9,48	piperidina <sup>b</sup>	5,80
4-bromo nitrobenzeno	8,09	DMSO <sup>b</sup>	46,6
4-iodo nitrobenzeno	7,12	DMF <sup>b</sup>	36,7
4-fluoroacetofenona	6,05	benzeno <sup>b</sup>	2,27
4-cloroacetofenona	5,55	4-piperidínio nitrobenzeno	48,5
4-bromoacetofenona	4,78	4-piperidínioacetofenona	10,5
4-fluorobenzaldeído	6,45	4-piperidíniobenzaldeído	11,3
4-clorobenzaldeído	5,95	4-t-butoxiacetofenona	8,40
4-bromobenzaldeído	5,18	4-t-butoxibenzaldeído	9,12

a) valores obtidos por medidas diretas ou indiretas (Eq.41) em solução de benzeno a 25°C.

b) valores da literatura<sup>71</sup>.

Se forem comparados os aumentos nas velocidades de reações iônicas de microondas e sob de ultrassom, observam-se efeitos semelhantes. Certamente, esta é uma boa sugestão de que forças semelhantes podem ser responsáveis pelos aumentos, pois em ambos os processos ocorrem gradientes elevados de temperaturas<sup>75</sup>, gerados pela interação de ondas eletromagnéticas (microondas) e por ondas mecânicas

### 3.4 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO SOB MICROONDAS

Devido às inúmeras aplicações industriais dos ésteres, vários trabalhos são encontrados na literatura descrevendo novos métodos sintéticos usando microondas. No entanto, as interpretações dos resultados, em geral, ficam prejudicadas por serem esses resultados obtidos em sistemas fechados<sup>3,44,51</sup> ou suportes sólidos<sup>77-79</sup>, sujeitos à variação de pressão e medidas errôneas de temperatura.

Para estudar a utilização da energia de microondas em reações de esterificação em fase homogênea e à pressão atmosférica, foram realizadas reações do ácido benzóico com diferentes álcoois (Esquema 5) (Tabela 12), com quantidades variadas de catalisador (Tabela 13), sob aquecimento convencional ou sob microondas com ou sem agitação mecânica (Tabela 14).





**Tabela 12:** Reações de esterificação<sup>a</sup> do ácido benzóico com diferentes álcoois e 0,1ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Álcool	Aquecimento				
	Convencional		Microondas		t <sub>v</sub> /t <sub>mo</sub>
	t	rend.	t	rend	
MeOH	7h	74%	8,5min	76%	50
EtOH	7h	75%	10min	76%	42
n-propanol	6h	69%	10min	68%	36

a) todas reações foram repetidas três vezes.

As reações realizadas sob microondas apresentam um aumento na velocidade de 36 a 50 vezes, quando comparadas com as realizadas sob aquecimento convencional.

Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos nas reações de isomerização e de substituição nucleofílica aromática, pois os aumentos nas velocidades das reações de esterificação apresentam relação com a permitividade dielétrica dos álcoois utilizados, onde o maior efeito ocorreu na reação de esterificação com o MeOH (Tabela 15).

Na ausência de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a reação de esterificação do ácido benzóico com n-propanol não ocorreu mesmo sob a irradiação de microondas.

O aumento na concentração do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> causou um maior aumento na velocidade das reações quando sob microondas (Tabela 13); certamente, isto se deve ao fato do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ser um eletrólito forte, ou seja, o meio reacional estando mais iônico, a absorção de energia de microondas é maior devido a maior condutividade da solução reacional (Anexo).

**Tabela 13:** Reações de esterificação\* do ácido benzóico com n-propanol e quantidades variadas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>..

Vol. de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aquecimento			
	Convencional		Microondas	
	t	rend.	t	rend
0,0ml	6h	0%	10min	0%
0,1ml	6h	69%	10min	68%
0,2ml	6h	70%	10min	83%
0,5ml	6h	71%	10min	85%
1,0ml	6h	72%	10min	89%

\*) todas reações foram repetidas três vezes.

**Tabela 14:** Reações de esterificação do ácido benzóico e n-propanol, com 0,1ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 10 minutos sob microondas com agitação variada\*.

Velocidade de Agitação	Rendimento
0 rpm	68%
169 rpm	51%
305 rpm	49%
1330 rpm	47%
2600 rpm	46%

\*) todas reações foram repetidas três vezes.

Agitando-se o meio reacional observa-se diminuição na velocidade das reações (Tabela 14), provavelmente, devido à uma maior homogeneização da temperatura no interior da reação, reduzindo os

gradientes de temperatura e tornando o efeito do processo em microondas semelhante ao aquecimento convencional.

**Tabela 15:** Permittividade dielétrica estática dos compostos usados nas reações de esterificação<sup>a</sup>.

Composto	$\epsilon_s$	Composto	$\epsilon_s$
MeOH <sup>b</sup>	32,7	benz. de metila	6,57
EtOH <sup>b</sup>	24,6	benz. de etila	6,03
n-PrOH <sup>b</sup>	20,3	benz. de n-prop.	6,00
ác. benzóico	21,8		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	101		

a) valores obtidos por medidas diretas ou indiretas em solução de benzeno (Eq.41) a 25°C.

b) valores da literatura<sup>71</sup>.

A utilização do aquecimento de micro-ondas em reações de esterificação demonstrou-se viável, pelos bons resultados obtidos quanto à redução do tempo de reação. Assim, a aplicação da energia de microondas em esterificações, em maiores escalas, torna-se um processo com boas perspectivas.

### 3.5 A ABSORÇÃO DA ENERGIA DE MICROONDAS PELAS SOLUÇÕES REACIONAIS

Os resultados das reações de isomerização, substituição nucleofílica aromática e esterificação realizadas, demonstram que o efeito do aquecimento sob microondas está relacionado com a permissividade dielétrica do solvente e com a concentração de espécies iônicas em solução.

Isso indica que a absorção da energia de ondas eletromagnéticas na frequência de microondas de 2,45GHz, pelas soluções reacionais homogêneas ocorre por mecanismos de rotação dipolar e condução iônica (Figura 22).

Uma descrição mais quantitativa da absorção torna-se inviável devido à impossibilidade da realização, em nossa Universidade, de medidas de permissividade dielétrica das soluções reacionais para posteriores cálculos dos fatores dissipativos ( $\tan \phi$ )(Eq.26):

$$\tan \phi = \frac{\epsilon''_{\max}}{\epsilon'} \quad (43), \quad \text{onde} \quad \epsilon''_{\max} = \epsilon''_d + \epsilon''_{\sigma} \quad (44)$$

$\epsilon''_{\max}$  é a permissividade dissipativa total (Eq.36).

$\epsilon'$  é a permissividade dielétrica real.

$\epsilon''_d$  é a permissividade dissipativa relacionada às rotações dipolares.

$\epsilon''_{\sigma}$  é a permissividade dissipativa relacionada aos fenômenos de condutividade.

Sendo que todas essas permissividades possuem valores proporcionais a permissividade dielétrica estática ( $\epsilon_s$ ) (Eq.33 e 34).

Contudo, observa-se nas reações realizadas, que quanto mais polar e iônico o meio, mais energia é absorvida. As reações em solventes mais polares apresentaram maiores efeitos, pois esses solventes possuem as maiores permitividades, apresentando grande habilidade de acomodar íons<sup>74</sup>, e constituem cerca de 90% das moléculas das soluções reacionais. Como a permitividade da solução (Eq.41) é igual a

$$\epsilon_{\text{sol}} = \epsilon_1 X_1 + \epsilon_2 X_2 + \epsilon_3 X_3 \dots \quad (45)$$

torna-se então

$$\epsilon_{\text{sol}} \approx \epsilon_1 \quad (46)$$

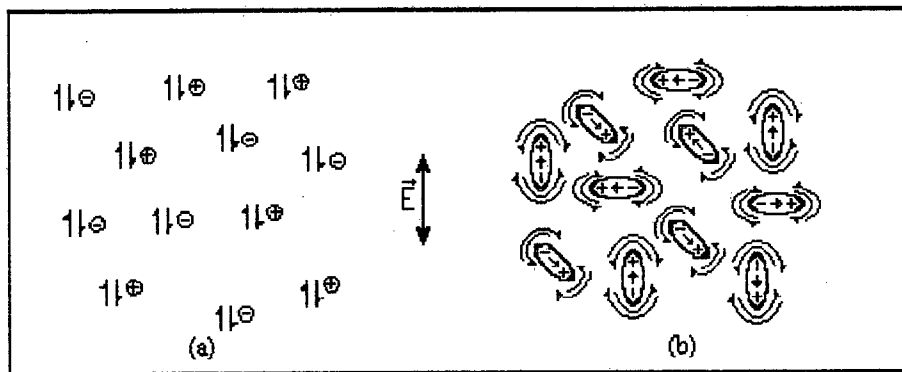
onde  $\epsilon_1$  é a permitividade dielétrica do solvente ( $\epsilon_s$ ), também chamada de constante dielétrica.

A absorção da energia de microondas devido à condução iônica apresentada por todas as soluções reacionais, está relacionada à migração dos íons dissolvidos (Figura 22), gerando um fluxo de corrente que resulta numa produção de calor devido à resistência ao fluxo (efeito ôhmico).

Todos os íons nas soluções reacionais contribuem para esse processo, mas o fluxo de corrente é determinado pela mobilidade dos íons no meio<sup>80</sup> (condutividade da solução reacional).

A participação relativa dos mecanismos de rotação dipolar e de condução iônica é determinada pela composição da solução e pela temperatura. O mecanismo de absorção devido à rotação dipolar diminui com a elevação da temperatura, pois ao aumentar a agitação térmica

ocorre redução da orientação com o campo elétrico pulsado (diminui a permitividade dielétrica) (Figuras 3 e 7). Porém, a absorção devido à condução iônica aumenta, pois cresce a mobilidade dos íons dissolvidos na solução reacional (condutividade) com o aumento da temperatura.



**Figura 22:** Ilustração da absorção de microondas devido à condução iônica (a) e à orientação dipolar (b).

### 3.6 O MECANISMO DE AQUECIMENTO DAS SOLUÇÕES REACIONAIS SOB MICROONDAS

As controvérsias na interpretação do efeito do aquecimento sob microondas sobre as reações químicas são devido à diferença entre os mecanismos de aquecimento convencional e sob microondas.

No aquecimento convencional, a transferência de calor é feita de fontes como mantas elétricas ou banhos para o frasco reacional, e, então, para a mistura reacional através de fenômenos de convecção e condução (Figura 23).

No decorrer da transferência, as diferentes fases do sistema tendem a atingir rapidamente o equilíbrio térmico com pequenos gradientes de temperatura, principalmente fases sólidas de metais e vidros, onde a transferência de calor é mais rápida que nas soluções. As moléculas de uma mesma fase têm energias semelhantes, e entre fases, as moléculas vizinhas possuem, também, energias equivalentes devido ao equilíbrio térmico.

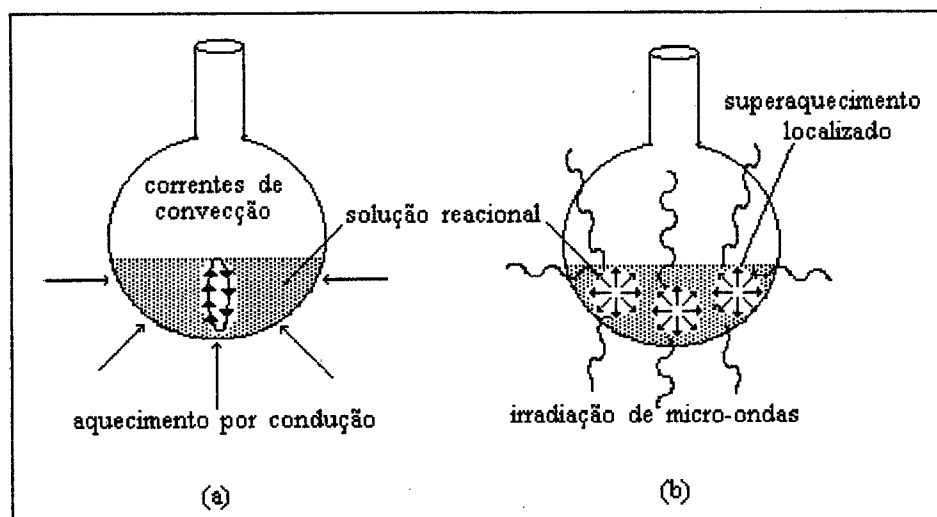
No aquecimento sob microondas, a energia é transferida através da interação de moléculas polares e espécies iônicas com o campo elétrico pulsado (aquecimento dielétrico). A penetração ( $D_p$ ) deste aquecimento é dada pela equação:

$$D_p = \lambda_0 \epsilon' / 2\pi \epsilon'' \quad (47)$$

sendo  $\lambda_0$  o comprimento de onda da irradiação no meio,  $\epsilon'$  a permitividade real e  $\epsilon''$  a permitividade dissipativa. Geralmente  $D_p$  apresenta valores<sup>81</sup> entre 1 e 10cm. O pequeno volume ocupado pela

solução reacional (por volta de 20ml) é completamente penetrado pela irradiação de microondas.

Como a transferência de energia do campo elétrico é um processo rápido, intenso e localizado, somente algumas moléculas polares a recebem na forma de energia rotacional, algumas espécies iônicas na forma de energia translacional e o restante das moléculas e íons receberiam em quantidades muito menores, gerando assim elevados gradientes de temperaturas proporcionais à absorção da energia de microondas e à condutividade térmica da mistura reacional (Figura 23).



**Figura 23:** Ilustração do aquecimento convencional (a) e do aquecimento sob microondas (b).

Quando as soluções são agitadas mecanicamente, estes gradientes são reduzidos, pois a agitação auxilia a distribuição da energia por toda a solução reacional, tendendo assim, à homogeneização da temperatura e ao aquecimento convencional como demonstram as reações de esterificação (Tabela 14).



### 3.7 O EFEITO DA IRRADIAÇÃO DE MICROONDAS NAS VELOCIDADES DAS REAÇÕES QUÍMICAS

As reações aquecidas sob a irradiação de microondas mostram resultados que indicam que o aumento na velocidade das reações foi um efeito térmico. Fator como a manutenção da proporção dos isômeros cis e trans nas reações de isomerização, a qual é alterada por efeitos fotoquímicos<sup>75</sup>; a permanência da mesma ordem de reatividade nas reações de substituição nucleofílica aromática e de esterificação; e ocorrência de carbonizações durante o aquecimento das misturas reacionais.

A dificuldade na medida da temperatura durante a irradiação de microondas leva a suposições de existência de efeitos não-térmicos como fragilização de ligações<sup>43,48</sup>.

Propor a existência desses efeitos implicaria sugerir uma diferente dependência da constante de velocidade ( $k_r$ ) com a temperatura ( $T$ ), daquela apresentada pelo aquecimento convencional descrita pela equação da teoria das colisões (Eq.48) ou pela equação da teoria do estado de transição (equação de Eyring)<sup>74,82,83</sup> (Eq.49).

$$k_r = Z P e^{-E/RT} \quad (48) , \quad k_r = \frac{k T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (49)$$

Onde  $Z$  é o número total de choques.

$P$  é um fator probabilístico.

$E$  é a energia de ativação.

$R$  é a constante dos gases.

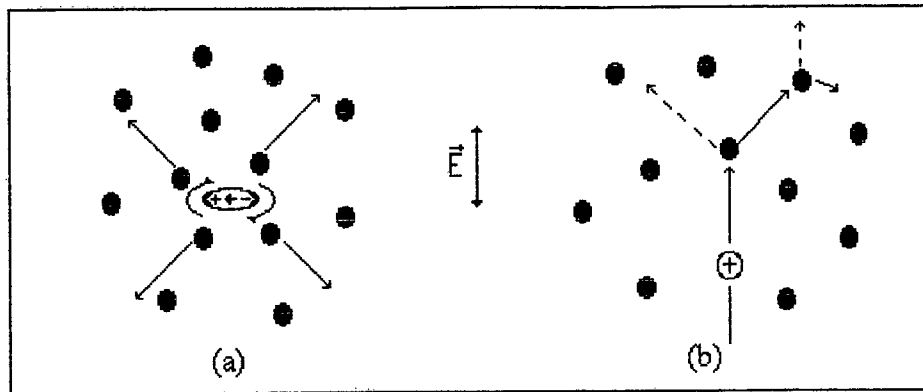
$k$  é a constante de Boltzman e  $h$  é a constante de Plank.

$\Delta S^\ddagger$  é a entropia do estado de transição.

Uma outra dependência entre  $k_r$  e  $T$  implicaria em diferentes valores para  $P$  ou para  $E$  (Eq.48), ou ainda para  $\Delta S^\ddagger$  (Eq.49), indicado alterações nos fatores estéricos ou a existência de fenômenos fotoquímicos devido à excitações vibracionais ou eletrônicas<sup>9,74</sup>.

Os resultados obtidos para as reações realizadas indicam a inexistência de alterações nesses valores, reforçados ainda por resultados da literatura como: a realização de reações fotosensíveis (como reações pericíclicas) sem formação de sub-produtos<sup>4</sup>; a não alteração dos produtos em reações regioseletivas<sup>84</sup>; o pequeno aumento na velocidade de reações sob microondas (da ordem de até  $10^3$ ) comparado a efeitos catalíticos apresentados em reações intramoleculares, ou em catálises micelares e enzimáticas (da ordem de  $10^{13}$  a  $10^{18}$ )<sup>85</sup>; a semelhança na magnitude deste efeito com o causado por ondas mecânicas nas frequências de ultrassom sobre reações iônicas (com a existência de gradientes de pressão e temperatura)<sup>75</sup>; e ainda a baixa energia dos quantums na frequências de microondas<sup>81</sup> ( $E = h\nu$ ), na ordem de  $10^{-22}$  J, comparados às energias de ionização e de transições e excitações eletrônicas<sup>9,10,74,86</sup>, na ordem de 500 kJ, ou à energia de transições vibracionais<sup>9,86</sup>, na ordem de 20 kJ.

Acredita-se, então, que a alta energia recebida de forma não homogênea pelas moléculas polares, energia rotacional, e pelas espécies iônicas, energia translacional, ao interagirem com a irradiação de microondas é transferida para as moléculas restantes através de choques moleculares (Figura 24) durante o aquecimento.



**Figura 24:** Ilustração dos choques moleculares causados pelos movimentos rotacionais e translacionais das moléculas polares (a) e espécies iônicas (b) respectivamente.

Considerando que as moléculas em um fluido levam em torno de  $10^{-12}$  s para rotacionarem<sup>9</sup>, e que o tempo entre dois choques<sup>8,9</sup> é de, aproximadamente,  $10^{-20}$  s, então, ocorreriam  $10^8$  choques por rotação. Por outro lado, uma molécula ou um íon se movimenta com velocidades da ordem de  $10^4$  cm/s, passando por  $10^4$  moléculas vizinhas por segundo<sup>9</sup>.

Deste modo, uma maior energia implicaria maiores velocidades rotacionais, velocidade angular, e translacionais, velocidade linear, gerando um maior número total de choques ( $Z$ ). Os choques efetivos e não efetivos seriam mantidos nas mesmas proporções e o valor de  $P$  para a equação 48 permaneceria constante, pois não seriam alterados fatores estéricos ou outros fatores probabilísticos (fatores entrópicos).

Grandes quantidades de energia são transferidas para pequenas áreas do meio reacional em um curto espaço de tempo, ou seja de forma não homogênia, resultando em altas temperaturas localizadas. Assim, o efeito das microondas sobre reações químicas seria puramente térmico e as reações devem obedecer as equações cinéticas tradicionais.

Desta forma, medidas experimentais e tratamentos matemáticos para gradientes de temperatura devem ser desenvolvidos, futuramente, para que as interpretações do aquecimento dielétrico sejam melhor realizadas.

## *IV CONCLUSÃO*

A adaptação do sistema de refluxo externo e agitação mecânica ao forno de microondas doméstico mostrou-se prática, eficiente e segura.

A utilização da energia de microondas em síntese orgânica apresentou bons resultados para as reações de isomerização do safrol e do eugenol, e principalmente, para as reações de esterificação.

A absorção da energia de microondas pelas soluções reacionais deve-se a dois fenômenos dissipativos: um relacionado à orientação de moléculares polares com o campo elétrico pulsado, perdas dipolares, e o outro relacionado à condução dos íons presentes na solução, efeitos ôhmicos.

O aumento apresentado na velocidade das reações conduzidas sob irradiação de microondas é devido ao superaquecimento em pontos localizados no interior da solução reacional. A interação das microondas com a solução gera gradientes de alta temperatura, os quais dependem de propriedades como permitividade dielétrica e condutividade térmica da solução reacional.

Cada dia mais, o forno de microondas conquista um maior espaço em laboratórios de pesquisa, seja para secagens de sais e reagentes sólidos, seja na dissolução de amostras para análises ou, ainda, em síntese.

A utilização de microondas como fontes térmicas nas indústrias químicas, agro-alimentares e médicas pode gerar novas micro e pequenas empresas em nosso país, pois o Brasil possui boas fontes de energia elétrica.

## ANEXO

**Tabela 16:** Condutividade elétrica das soluções reacionais das reações de isomerização do safrol e do eugenol\*.

Componentes	T <sub>eb</sub> (°C)	σ, t <sub>i</sub> (mS)	σ, t <sub>f</sub> (mS)
safrol, 1-BuOH, KOH 2M	115	0,61	1,62
safrol, 2-BuOH, KOH 2M	99	0,075	0,113
safrol, 1-PrOH, KOH 2M	97	5,50	8,10
safrol, EtOH, KOH 2M	77	15,9	24,0
safrol, MeOH, KOH 2M	64	64,1	83,0
safrol, EtOH, KOH 4M	78	22,5	31,3
safrol, BuOH, KOH 4M	114	0,85	2,20
safrol, EtOH, KOH 4M, NaCl 2M	77	19,3	32,5
eugenol, EtOH, KOH 4M	77	23,8	33,6
eugenol, BuOH, KOH 4M	115	0,97	2,38
eugenol, PeOH, KOH 4M	133	0,091	0,28
eugenol, glicol, KOH 4M	180	0,21	0,35
eugenol, glicerol, KOH 4M	230	0,073	0,10

\*) T<sub>eb</sub> é a temperatura de ebulição.

t<sub>i</sub> é o tempo inicial.

t<sub>f</sub> é o tempo final.

σ é a condutividade dada em milisemens (mS).

**Tabela 17:** Condutividade elétrica das soluções reacionais das reações de substituição nucleofílica aromática.

Componentes	T <sub>cb</sub>	$\sigma$ , t <sub>i</sub> (mS)	$\sigma$ , t <sub>f</sub> (mS)
4-Br benzaldeido, piperidina, DMSO	135	0,021	4,09
4-Cl benzaldeido, piperidina, DMSO	135	0,037	5,34
4-F benzaldeido, piperidina, DMSO	135	0,022	5,70
4-Cl benzaldeido, t-BuOK, DMSO	136	3,38	10,1
4-F benzaldeido, t-BuOK, DMSO	135	4,27	10,7
4-Br acetofenona, t-BuOK, DMSO	135	3,95	6,70
4-F acetofenona, t-BuOK, DMSO	136	4,67	11,0
4-F acetofenona, piperidina, DMSO	135	0,017	5,47
4-F acetofenona, piperidina, DMF	140	0,040	6,80

**Tabela 18:** Condutividade elétrica das soluções reacionais das reações de esterificação.

Componentes	T <sub>eb</sub> (°C)	$\sigma$ , t <sub>i</sub> (mS)	$\sigma$ , t <sub>f</sub> (mS)
ác.benz., MeOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1mL	61	65,7	78,2
ác.benz., EtOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1mL	77	18,3	22,3
ác.benz., n-PrOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1mL	95	2,49	3,56
ác.benz., n-PrOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2mL	95	4,68	5,43
ác.benz., n-PrOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mL	95	13,1	15,9
ác.benz., n-PrOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0mL	95	18,3	20,3

## VI BIBLIOGRAFIA

- 1) METAXAS, A.C.; MEREDITH, R.J.; Industrial Microwave Heating, Peter Peregrinus Ltd. (1983).
- 2) WANDERHOFF, J.W.; U.S. Patent, 3438413, (1969).
- 3) GEDAY, R.; SMITH, F.; Tetrahedron Letters (27) 3,279-82 (1986).
- 4) GIGUERE, R.J.; BRAY, T.L.; Tetrahedron Letters (27) 41,4945-8 (1986).
- 5) FLUGGE, S.; Hand Buch der Physik, Dielektrika, band XVII, Spriner-Verlag (1956).
- 6) PARTINGTON, J.R.; An Advanced Treatise on Physical Chemistry, sec. edition, Volumes IV and V, Longmans Co. Ltd. (1960).
- 7) BOTTCHEER, C.J.F.; BARDEWIJK, P.; Theory of Eletric Polarization, sec. edition, Volumes I and II, Elsevier SPC. (1978).
- 8) HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; Física V.3, Cap 30.7 , 4ª Edição, Livros Tec.(1984).
- 9) ATKINS, P.W.; Physical Chemistry, Oxford University Press, (1989).
- 10) ATKINS, P.W.; Inorganic Chemistry, Oxford University Press, (1990).
- 11) COLE, K.S.; COLE, R.H.; J. Chem. Phys, V.9 , 341 (1941).
- 12) FOREST, E; SMYTH,C.P.; J. Phys. Chem., V.69, 1294 (1965).
- 13) DEKAMETER INSTRUCTIONS.
- 14) CROSSLEY, J.; WALKER, S.; Can. J. Chem., V.46, 2369-72 (1968).
- 15) CROSSLEY, J.; J. Chem. Phys, V.56, 2549-52 (1972)
- 16) CROSSLEY, J.; J. Chem. Phys, V.56, 4303-5 (1972).
- 17) WALKER, S.; Can. J. Chem., V.52, 3229-34 (1974).
- 18) COLE, R.H.; J. Chem. Phys, V.23, 1756-72 (1955).
- 19) KOIZUMI, N.; J. Chem. Phys, V.27, 625-9 (1957).
- 20) GILKERSON,W.R.; J. Chem. Phys, V.27, 914-7 (1957).
- 21) BELL, P.; Trans. Fard. Soc., V.58, 2358-9 (1962).
- 22) AMOUREUX, J.P.; J. Physique, V.44, 513-20 (1983).
- 23) ZOPPI, M.; J. Physique, V.45, 1156-74 (1984).
- 24) BEDEAUX, D.; J. Physique, V.47, 727-31 (1986).
- 25) PARNEIX, J.P.; J. Physique, V.47, 903-8 (1986).
- 26) PARNEIX, J.P.; J. Physique France, V.51, 787-98 (1990)
- 27) MAZOT, P.; J. Physique France, V.51, 1979-85 (1990).
- 28) PASSERINI, C.R.; Nova Eletrônica , março 61-7 (1983).



- 29) BEZERRA, F. F.; Saber Eletrônica, 222, 45-3(1991)
- 30) SMITH, F.J.; 'Microwave and Hot Air Drying of paste, oinios and bacon', Microwave Energy Applic. Newsletter XII , 6, pp. 6-12 (1979).
- 31) SWIFT, J.; Microwave Energy Applic. Newsletter XI , 1, pp. 3-10 (1980).
- 32) FORWATER, J.; Food Processing, Nov. (1978).
- 33) OIHSSON, T.; Newswaves 1, (2) p. 6 (1980).
- 34) LEVEUFRE, S.; 'Industrial Material Drying by Microwave and Hot Air', Proc. IMPI Conf. Ottawa, Ontario, pp.65-67 (1978).
- 35) FORWATER, J.; Food Processing, Oct. (1978).
- 36) MEREDITH, R.J.; 'Microwave Enrgy for High Speed Efficient Vulcanisation of Extruded Rubber', J. Elastomers and plastics (8), 191, April (1976).
- 37) SHUTF, R.A.; Microwave Heating Ltd., Skimpot Industrial Estate, Luton, (1980).
- 38) FORWATER, J.; Food Processsing, Nov. (1978).
- 39) ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J.S.; Anal. Chem. (47) 8, 1475 (1975).
- 40) KINGSTON, H.M.; JASSIE, L.B.; Anal. Chem. (58), 2534-41 (1986).
- 41) HESEK, J.A.; WILSON, R.C.; Anal. Chem. (46) 8, 1160 (1974).
- 42) BAGHURST, D.R.; MINGOS, D.M.P.; J. Chem. Comm. 329 (1988).
- 43) BOND, G.; CANDLIN, J.P.; J. Org. Chem. (56) 1313-4 (1991).
- 44) STRAUSS, C.R.; RANER, K.D.; J. Org. Chem. (57) 6231-4 (1992).
- 45) SUN, W.; JAHNGEN, G.E.; J. Org. Chem. (53) 4414-6 (1988).
- 46) LENTZ, R.R.; JAHNGEN, G.E.; J. Org. Chem. (55) 3406-9 (1990).
- 47) VILLEMIN, D.; ALLOUM, A.B.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 386 (1989).
- 48) BERLAN, J.; LEFEUVRE, S.; Tetrahedron Letters (32) 21, 2363-7 (1991).
- 49) WELCH, M.J.; HWANG, D.R.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1799 (1987).
- 50) ABRAMOVITCH, R.A.; Tetrahedron Letters (32) 39,5251-4 (1991).
- 51) WANG, K.; CHEM, S.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 807 (1990).
- 52) MINGOS, D.M.P.; BAGHURST, D.R.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1151 (1992).
- 53) SALMORIA, G.V.; ZUCCO, C.; Relatório de Iniciação Científica CNPq. 92/93.
- 54) SALMORIA, G.V.; ZUCCO, C.; Relatório de Iniciação Científica CNPq. 93/94.
- 55) The Sadtler Library of UV-Vis Spectra, Sadtler Research Lab, Philadelphia (1969).
- 56) LIDE,D.R.; Hand Book of Chemistry and Physics ,76<sup>TH</sup> Edition, CRC press(1996).
- 57) The Sadtler Library of Infrared Spectra, Sadtler Research Lab, Philadelphia (1969).

- 59) KEEVIL, T.A.; Journal of Chemical Education, V.70 (4) A96-98, (1993).
- 60) SILVA, J.L.N. ; ZUCCO, C. ; Estudos sintéticos de derivados do óleo de sassafrás, Dissertação de Mestrado, UFSC. 1987.
- 61) M.R. Sahyun, D.J.Cram, Org.Synth, 45, 89, (1965).
- 62) SILVERSTEIN, R. M.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 3ª edição, Ed. Guanabara S.A. (1979).
- 63) BUNNETT, J.F.; J.Am.Chem.Soc., 2778 (1948).
- 64) KRESZE, G.; GOETZ, H.; Chem.Ber., 90, 2161 (1957).
- 65) BADER, H.; J.Am.Chem.Soc. 2319 (1966).
- 66) ROSS, S.D.; J. Am. Chem. Soc. 2778 (1948).
- 67) GENBALA, G.; Caracterização da Octea Pretiosa, Tese de Doutorado, Faculdade Nacional de Farmácia do Brasil (1955).
- 68) CRAM, D.J.; Fundamentals of Carbanion Chemistry; Acad. New York, V (1965).
- 69) CERVENY, Y.; React. Kinet. Catal. Lett. 33, 471-6 (1987).
- 70) BOEDEKECKER, F.; US Pat. 1,812,132. June 30 (1931)
- 71) DEAN, J.A.; Hand Book of Chemistry, Thirteenth Edition, McGraw-Hill (1985).
- 72) ALONSO, R.A.; Tetrahedron Letters, 35(5), 677-80 (1994).
- 73) ASTRUC, D.; Bull Soc. Chem. Fr., 127, 40 (1990).
- 74) CAREY, F.A.; Advanced Org. Chem. 3ª edição, press (1990).
- 75) LUCHE, J.L.; J. Synt. Org. Chem. 787, 11, 1989.
- 76) GEDUE, R.N.; Can. J. Chem 66, 17 (1988).
- 77) LOUPY, A.; Tetrahedron Letters, 30 (8), 945-48 (1989).
- 78) LOUPY, A.; Tetrahedron Letters, 46 (15), 5167-76 (1990).
- 79) LOUPY, A.; Synthetic Communications 20 (1) 125-9 (1990).
- 80) KINGSTON, H.M., JASSIE, L.B.; 'Introduction to Microwave Sample Preparation', third Printing, ACM Prof. Reference Book. (1995).
- 81) BERLAN, J.; J. Chem. Soc. Perkintrans 2, 2597 (1994).
- 82) WHULER, O.H.; Química Orgânica Física, Ed. Alhambra S.A. (1969).
- 83) ALLINGER, N.L.; Química Orgânica, Ed. Guanabara (1978).
- 84) CHASTREHE, M.; Tetrahedron Letters, 32 (4), 1723-4 (1991).
- 85) AMARAL, F.M.; NOME, F.J.A.; Relatório de Iniciação Científica CNPq 94/95.
- 86) BUCKINGHAM, A.D.; MTP International Review of Science Spectroscopy, Phys. Chem. Series, V.3, Butterworths University Park Press (1978).