



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Raphael Henrique Sanches de Carvalho e Silva

**Síntese e Polimerização da 2-Fenil-2-oxazolina
Assistidas por Micro-ondas**

Rio de Janeiro

2010

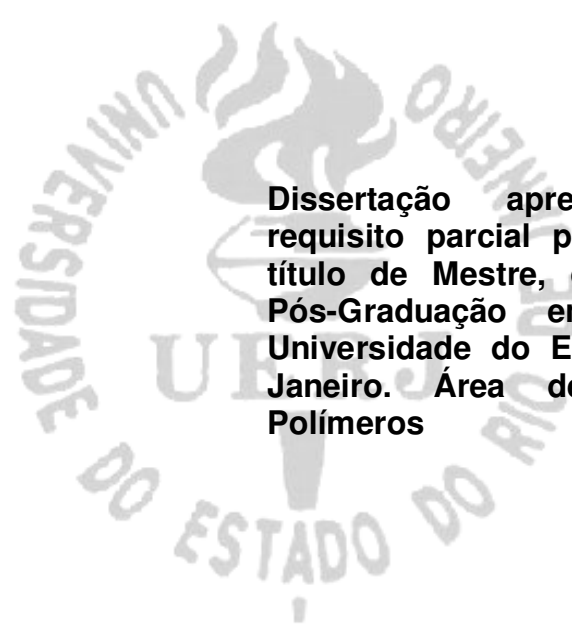
Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Raphael Henrique Sanches de Carvalho e Silva

**Síntese e Polimerização da 2-Fenil-2-oxazolina
Assistidas por Micro-ondas**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

**Orientadores: Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães
Prof. Dr. Carlos Magno Rocha Ribeiro**

Rio de Janeiro

2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/IQ

S586 Silva, Raphael Henrique Sanches de Carvalho e
Síntese e polimerização da 2-fenil-2-oxazolina
assistidas por micro-ondas. / Raphael Henrique Sanches
de Carvalho e Silva. - 2010.
152 f.

Orientador: Pedro Ivo Canesso Guimarães
Orientador: Carlos Magno Rocha Ribeiro.
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado
do Rio de Janeiro, Instituto de Química

1. Polímeros - Teses. 2. Síntese orgânica - Teses –
3. Micro-ondas - Teses. 4. 2-Fenil-2-oxazolina - Teses. I
Guimarães, Pedro Ivo Canesso. II Ribeiro, Carlos Magno.
III Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de
Química. IV. Título.

CDU541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta dissertação.

Assinatura

Data

Raphael Henrique Sanches de Carvalho e Silva

Síntese e Polimerização da 2-Fenil-2-oxazolina Assistidas por Micro-ondas

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

Aprovado em: 20 de julho de 2010.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Carlos Magno Rocha Ribeiro (Co-orientador)
Instituto de Química da UFF

Prof. Dr. Rodrigo Octavio Mendonça Alves de Souza
Instituto de Química da UFRJ

Prof. Dr. Ayres Guimarães Dias
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2010

DEDICATÓRIA

À minha família, por todo apoio e principalmente à minha esposa, Priscila Braga da Silva, que me incentivou ao curso de Mestrado.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, o criador, por todos os momentos.
- Aos meus Pais, Carlos Henrique e Josane, aos meus avôs, Janete, José e Marlene, as minhas irmãs Andressa, Caroline e Michelle, a meu irmão Bernardo e a minha esposa, Pryscila Braga.
- Aos professores Pedro Ivo Canesso Guimarães e Carlos Magno Rocha Ribeiro, por suas valiosas orientações, apoio, confiança e pelo tempo, pacientemente dedicado, a tantas dúvidas surgidas no caminho.
- Ao professor Rodrigo Octavio Mendonça Alves de Souza do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pelas sugestões e possibilidade de utilização do reator de micro-ondas da CEM no final do trabalho experimental.
- A Rita Maria Pinho de Sá pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- As técnicas Ludimila P. Costa, Glauce C. A. Duarte e Lívia Goeni do Departamento de Química Orgânica da Universidade Federal Fluminense (UFF) pelas análises de ressonância magnética nuclear (RMN).
- Aos Integrantes do laboratório 404, que contribuíram com relevantes idéias ao longo da pesquisa: Prof. Ayres G. Dias, Prof^a. Marcia Christina V. Amorim, aos mestrandos Lidiane D. Silva, Paulo Osório B. Pimenta, Valmir S. de Miranda, Vater de S. Felix, Wemerson V. Paula e Wendel R. Cezário.
- A todos os meus amigos e amigas que cursaram as disciplinas do curso de Mestrado em Química da UERJ, que tornaram minha passagem mais prazerosa e menos árdua.

- A todos os meus professores, de todas as épocas. Eles são os responsáveis por todos os meus conhecimentos. Todos, sem exceção, de uma forma ou de outra, serviram para a evolução do meu ser.
- Aos meus alunos, de ontem, hoje e amanhã. Eles são o motivo que me faz acordar dia após dia. A esperança de voltar a lecionar é a força que sustenta a minha existência.
- A todos que ajudaram, diretamente ou não, na construção e materialização deste trabalho e peço desculpas àqueles que, porventura, não tenham sido citados, mas saibam que levo comigo uma eterna gratidão.

OBRIGADO

“Ninguém nasce feito, ninguém nasce marcado para ser isso ou aquilo. Pelo contrário, nos tornamos isso ou aquilo. Somos programados, mas, para aprender. A nossa inteligência se inventa e se promove no exercício social de nosso corpo consciente. Se constrói. Não é um dado que, em nós, seja um a priori da nossa história individual e social”

Paulo Freire (1921-1997)

- Educador Brasileiro-

RESUMO

SILVA, Raphael Henrique Sanches de Carvalho e. *Síntese e polimerização da 2-fenil-2-oxazolina assistidas por micro-ondas*. 2010. 152 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Atualmente, a irradiação por micro-ondas tem se mostrado uma boa fonte de energia para a realização de sínteses orgânicas, devido a uma série de vantagens que essa nova tecnologia apresenta. Entretanto, ainda existem poucos estudos sobre polimerizações assistidas por micro-ondas. Neste trabalho foram realizadas a síntese da 2-fenil-2-oxazolina e a sua polimerização, em solução e em massa, assistidas por micro-ondas e pelo método convencional (térmico). As reações irradiadas por micro-ondas foram feitas empregando-se vaso aberto ou fechado, e nas polimerizações foram usados como iniciadores o iodeto de metila e o eterado de trifluoreto de boro. Os heterocíclicos e os polímeros produzidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de núcleo de hidrogênio. Para as reações assistidas por micro-ondas os rendimentos foram bons e compatíveis com os obtidos pelo método convencional. Para a reação de síntese da 2-fenil-2-oxazolina o rendimento ficou na faixa de 70% e de suas polimerizações em torno de 80%, sendo as reações irradiadas por micro-ondas realizadas em um tempo reacional muito inferior ao do método térmico. A técnica de irradiação de micro-ondas para as reações estudadas se mostrou eficiente para os parâmetros utilizados na síntese do monômero e na sua polimerização em massa.

Palavras-chave: 2-Oxazolina. Polimerização. Síntese assistida por micro-ondas. Poli(2-oxazolina).

ABSTRACT

Synthesis and polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline assisted by microwave

Currently, microwave irradiation has been recommended as a good source of energy for the realization of organic synthesis, due to a number of advantages that this new technology presents. However, there are few studies on polymerization assisted by microwave. In this work were the synthesis of 2-phenyl-2-oxazoline and their polymerization in solution and in mass, assisted by microwave and conventional method (thermal). The reactions by microwave irradiation were made employing an open or closed vessel, and polymerization initiators were used as the methyl iodide and the ethereal boron trifluoride. The heterocyclic polymers were characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance of the hydrogen nucleus. For the reactions assisted microwave yields were good and consistent with those obtained by conventional method. For the reaction of synthesis of 2-phenyl-2-oxazoline income was in the range of 70% and its polymerization was around 80%, and the reactions by microwave irradiation performed in a reaction time much lower than the thermal method . The technique of microwave irradiation for the reactions studied was efficient for the parameters used in the synthesis of the monomer and its polymerization in bulk.

Keywords: 2-Oxazoline. Polymerization. Synthesis assisted by microwave. Poli(2-oxazoline).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Radiação eletromagnética descrita pela teoria clássica.....	29
Figura 2 - Espectro eletromagnético de radiação.....	29
Figura 3 - Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético	30
Figura 4 - Moléculas com dipolos alinhados com o campo eletromagnético.....	32
Figura 5 - Moléculas com dipolos desalinhados após a retirada do campo eletromagnético.....	32
Figura 6 - Dipolos da molécula de água.....	33
Figura 7 - (1) Molécula de água alinhada com o campo elétrico da onda; (2) inversão do sentido do campo elétrico (molécula tende a girar); (3) mudança de sentido da onda (molécula tende a acompanhar o campo).....	34
Figura 8 - Propriedades dielétricas da água em função da frequência, a 25°C.	37
Figura 9 - Propriedades dielétricas da água em função da temperatura e da frequência.....	38
Figura 10 - Fornos de micro-ondas: (a) multímodo; (b) monomodo.....	40
Figura 11 - Micro-ondas: (a) foto do magnetron; (b) esquema do magnetron; (c) esquema externo do micro-ondas doméstico; (d) esquema interno do micro-ondas doméstico.....	41
Figura 12 - Fornos de Micro-ondas domésticos adaptados com condensador de refluxo.....	42
Figura 13 - Forno de micro-ondas monomodo Synthewave da Prolabo.....	43
Figura 14 - Micro-ondas monomodo Discover da CEM.....	43
Figura 15 - Primeiras sínteses orgânicas realizadas em fornos de micro-on- das doméstico.....	44
Figura 16 - Evolução das publicações com irradiação de micro-ondas de 1999 a 2009/1.....	44
Figura 17 - Curva de conversão de uma reação versus energia potencial.....	46
Figura 18 - Rearranjo pinacol-pinacolona assistida por por MO _d	47

Figura 19 - Substituição nucleofílica em alumina irradiada por MO _d	48
Figura 20 - Síntese de lactama assistida por MO _d	49
Figura 21 - Isomerização do eugenol à isoeugenol assistida por MO _r	49
Figura 22 - Descarboxilação do ácido 2-indol-carboxílico realizada em MO _r	51
Figura 23 - Reação de sulfonação do naftaleno assistida por MO _r	51
Figura 24 - Rendimentos dos produtos da reação de sulfonação do naftaleno assistida por MO _r	52
Figura 25 - Reações de Wittig assistidas por MO _d	53
Figura 26 - Reação de saponificação assistida por micro-ondas.....	53
Figura 27 - Evolução das publicações de polimerizações assistidas por micro-ondas de 1968 a 2010/1.....	55
Figura 28 - Síntese do poli(carbonato de trimetileno) em glicol etilênico (EG) assistida por MO _r	56
Figura 29 - Curvas temperatura <i>versus</i> tempo da reação entre a mistura TMC/EG a diferentes níveis de potência (0,1 mol % de EG, 30 min).....	57
Figura 30 - Homopolimerização do ácido 2-hidroxi-propanóico assistida por MO _d	57
Figura 31 - Polimerização da ε-caprolactona MO _r	58
Figura 32 - Acilação do poliestireno assistida por MO _d	58
Figura 33 - Ligações cruzadas em micro-ondas: (a) formação das ligações entre polietilenos; (b) quebra das ligações na borracha vulcanizada.....	60
Figura 34 - Fórmulas estruturais das oxazolinas.....	61
Figura 35 - Síntese da 2-fenil-2-oxazolina a partir da benzonitrila.....	61
Figura 36 - Síntese de 2-oxazolinas 2-substituídas assistidas por MO _d	62
Figura 37 - Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina.....	63
Figura 38 - Etapas da polimerização catiônica <i>via</i> abertura de anel da 2-fenil-2-oxazolina.....	64

Figura 39 - Polimerização de 2-oxazolinas 2-substituídas assistidas por micro-ondas.....	64
Figura 40 - (a) Polímero de oxazolina ativo; (b) Curva de temperatura de polimerizações <i>versus</i> tempo em diferentes concentrações de tosilato de metila e irradiadas com uma potência de 60 W.....	66
Figura 41 - Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina).....	67
Figura 42 - Forno de micro-ondas doméstico da marca Sangsung – modelo MW5555f-120V.....	73
Figura 43 - Sistema empregado na síntese da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional.....	75
Figura 44 - Parâmetros de temperatura e potência da síntese da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo, em vaso aberto: (a) 6 min; (b) 15 min.....	78
Figura 45 - Reator de micro-ondas monomodo Dicover CEM (VA).....	78
Figura 46 - Sistema para a polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina pelo aquecimento convencional.....	79
Figura 47 - Sistema para a hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) pelo método convencional.....	85
Figura 48 - Sistema para a hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) em reator monomodo, vaso fechado: (a) tubo (b) sistema tubo e reator.....	86
Figura 49 - Gráfico da potência calculada para os 3 volumes de água em função dos níveis de potência do forno de micro-ondas doméstico.....	93
Figura 50 - Gráfico da temperatura pelo tempo de aquecimento para 100 mL de água por 160 s no forno de micro-ondas doméstico.....	96
Figura 51 - Gráfico da temperatura pelo tempo de aquecimento para 200 mL de água por 160 s no forno de micro-ondas doméstico.....	97
Figura 52 - Reação de síntese da 2-fenil-2-oxazolina.....	98
Figura 53 - Mistura reacional: (a) antes da reação; (b) após da reação, preparada para a destilação a pressa reduzida (temperatura medida no banho de óleo).....	99

Figura 54 - Destilação a pressão reduzida: (a) 1ª destilação fracionada do excesso de etanolamina; (b) 2ª destilação simples da 2-fenil-2-oxazolina.....	99
Figura 55 - Mistura reacional e forno de micro-ondas doméstico: (a) antes da reação; (b) forno; (c) depois da reação.....	101
Figura 56 - Coluna de sílica C-60 para purificação da 2-fenil-2-oxazolina obtida nas reações assistidas por MO.....	102
Figura 57 - Produto impuro da síntese da 2-fenil-2-oxazolina obtido por reator de micro-ondas monomodo (vaso aberto).....	103
Figura 58 - Gráfico do rendimento <i>versus</i> tipo de síntese da 2-fenil-2-oxazolina.....	104
Figura 59 - Reação de polimerização da 2-fenil-2-oxazolina	105
Figura 60 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) produzida em banho de óleo: (a) usando Mel como iniciador; (b) usando BF ₃ ·Et ₂ O como iniciador....	105
Figura 61 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida pelo método convencional depois de precipitada: (a) com Mel (b) com BF ₃ ·Et ₂ O.....	106
Figura 62 - Gráfico do rendimento por tempo da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por reator de micro-ondas monomodo (vaso fechado).....	107
Figura 63 - Gráfico do rendimento por tempo da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por reator de micro-ondas monomodo (vaso aberto).....	109
Figura 64 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) produzida em reator de micro-ondas: (a) Mel - 10 min; (b) Mel - 15 min; (c) BF ₃ ·Et ₂ O - 10 min ; (d) BF ₃ ·Et ₂ O - 15 min.....	109
Figura 65 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) produzida em forno de micro-ondas doméstico : (a) Mel - 10 min (b) BF ₃ ·Et ₂ O - 10 min.....	110
Figura 66 - Hidrólise ácida da Poli(N-benzoil-etilenoimina).....	112
Figura 67 - Espectros de FTIR das 2-fenil-2-oxazolinias obtidas pelo método convencional, em micro-ondas doméstico e em reator de micro-ondas monomodo.....	114
Figura 68 - Espectros de FTIR das poli(N-benzoil-etilenoiminas) obtidas pelo método convencional, em micro-ondas doméstico e em reator de micro-ondas monomodo.....	115

Figura 69 - Espectros de FTIR das poli(N-benzoil-etilenoiminas) obtidas em reator de micro-ondas monomodo utilizando as mesmas condições reacionais e diferentes iniciadores.....	116
Figura 70 - Espectros de FTIR das poli(N-benzoil-etilenoiminas) obtidas em reator de micro-ondas monomodo utilizando o mesmo iniciador (Mel) em diferentes tempos reacionais.....	116
Figura 71 - Espectro de FTIR da polietilenoimina obtida pelo método convencional.....	117
Figura 72 - Espectro de FTIR do ácido benzóico obtido pela hidrólise da poli(N-benzoil-etilenoimina) em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado.....	118
Figura 73 - Comparação dos deslocamentos químicos da 2-fenil-2-oxazolina sintetizada em MO _r com os da literatura para o RMN-H ¹	120
Figura 74 - Comparação dos deslocamentos químicos do ácido benzóico sintetizado em MO _r com os da literatura para o RMN-H ¹	121
Figura I - Espectro de FTIR da etanolamina, benzonitrila e da 2-fenil-2-oxazolina obtida por método convencional.....	132
Figura II - Espectro de FTIR da 2-fenil-2-oxazolina obtida por método convencional.....	132
Figura III - Espectro de FTIR da 2-fenil-2-oxazolina obtida por forno de micro-ondas doméstico por 6 min.....	133
Figura IV - Espectro de FTIR da 2-fenil-2-oxazolina obtida por reator de micro-ondas monomodo, vaso aberto, por 30 min.....	133
Figura V - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida pelo método convencional com BF ₃ ·Et ₂ O.....	134
Figura VI - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenimina) obtida por forno de micro-ondas doméstico 15 min com Mel.....	134
Figura VII - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenimina) obtida por reator de micro-ondas monomodo por 15 min com Mel.....	135
Figura VIII - Espectro de FTIR da polietilenoimina obtida pelo método convencional.....	135
Figura IX - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenimina) obtida por reator de micro-ondas monomodo por 15 min com Mel e da polietilenoimina feita pelo método convencional.....	136

Figura X - Espectro de FTIR do ácido benzóico obtido por reator de micro-ondas monomodo em 20 min.....	136
Figura XI - Espectro de RMN-H ¹ da 2-fenil-2-oxazolina obtida em forno de micro-ondas doméstico por 6 min.....	137
Figura XII - Espectro de RMN-H ¹ da poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida pelo método convencional com Mel.....	138
Figura XIII - Espectro de RMN-H ¹ do ácido benzóico obtido em reator de micro-ondas monomodo por 20 min.....	139
Figura XIV - Relatório da síntese da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 6 min.....	140
Figura XV - Relatório da síntese 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min.....	140
Figura XVI - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 5 min - Mel.....	141
Figura XVII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 5 min - BF ₃ .Et ₂ O.....	141
Figura XVIII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 10 min - Mel.....	142
Figura XIX - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 10 min - BF ₃ .Et ₂ O.....	142
Figura XX - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 15 min - Mel.....	143
Figura XXI - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 15 min - BF ₃ .Et ₂ O.....	143
Figura XXII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 20 min - Mel.....	144
Figura XXIII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 20 min - BF ₃ .Et ₂ O.....	144
Figura XXIV - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 10 min - Mel.....	145
Figura XXV - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 10min - BF ₃ .Et ₂ O.....	145
Figura XXVI - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min - Mel.....	146

Figura XXVII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min - $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	146
Figura XXVIII - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 15 min - Mel.....	147
Figura XXIX - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min - $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	147
Figura XXX - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 30 min (3 aquecimentos sucessivos de 10 min - a, b, c) – Mel.....	149
Figura XXXI - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 30 min (3 aquecimentos sucessivos de 10 min - a, b, c) – $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	150
Figura XXXII - Relatório da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (VF) - 10 min.....	151
Figura XXXIII - Relatório da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (VF) - 15 min.....	151
Figura XXXVI - Relatório da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (VF) - 20 min.....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os tipos de radiação e as energias de ligação.	31
Tabela 2 - Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e fator de dissipação de algumas substâncias (25°C e 3 GHz).....	36
Tabela 3 - Resultados da isomerização do eugenol em ausência de solvente assistida por MO _r	50
Tabela 4 - Água na região supercrítica e próxima a supercrítica.....	50
Tabela 5 - Saponificação de ésteres assistida por micro-ondas.....	54
Tabela 6 - Parâmetros de reações de modificação química (RMQ) do poliestireno em MO _d	59
Tabela 7 - Taxa de velocidade de polimerização em vaso aberto e em vaso fechado em reator de MO _r e em banho de óleo.....	65
Tabela 8 - Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolina empregando aquecimento convencional.....	75
Tabela 9 - Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolina empregando forno de micro-ondas doméstico.....	76
Tabela 10 - Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolina empregando reator de micro-ondas monomodo, em vaso aberto.....	77
Tabela 11 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina empregando aquecimento convencional.....	80
Tabela 12 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado, a 130°C.....	81
Tabela 13 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo, em vaso aberto, a 130°C.....	82
Tabela 14 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina em forno de micro-ondas doméstico a 130°C.....	83
Tabela 15 - Condições reacionais da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina, em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado, a 130°C.....	84

Tabela 16 - Condições reacionais da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) empregando aquecimento convencional.....	85
Tabela 17 - Condições reacionais da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado, a 100°C.....	87
Tabela 18 - Ensaio para o cálculo da potência média de cada nível do micro-ondas doméstico com o volume de água igual a 50 mL e tempo de 1 min.....	91
Tabela 19 - Ensaio para o cálculo da potência média de cada nível do micro-ondas doméstico com o volume de água igual a 250 mL e tempo de 1 min.....	92
Tabela 20 - Ensaio para o cálculo da potência média de cada nível do micro-ondas doméstico com o volume de água igual a 1000 mL e tempo de 2 min.....	92
Tabela 21 - Valores das potências de cada nível, calculados a partir dos percentuais obtidos experimentalmente com 1000 mL de água e aquecimento de 2 min.....	94
Tabela 22 - Valores das temperaturas medidas a partir do aquecimento de 100 mL de água por 160 s na potência máxima.....	95
Tabela 23 - Valores das temperaturas medidas a partir do aquecimento de 200 mL de água por 160 s na potência máxima.....	96
Tabela 24 - Rendimentos da síntese da 2-fenil-2-oxazolina em método convencional.....	100
Tabela 25 - Condições de purificação da 2-fenil-2-oxazolina obtidas com aquecimento convencional.....	100
Tabela 26 - Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolina com forno de micro-ondas doméstico.....	102
Tabela 27 - Rendimentos da síntese da 2-fenil-2-oxazolina, em vaso aberto, em reator de micro-ondas monomodo.....	104
Tabela 28 - Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina com aquecimento convencional usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	106
Tabela 29 - Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas, em vaso fechado, usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	107

Tabela 30 - Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina em reator de microondas, em vaso aberto com Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$...	108
Tabela 31 - Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina em forno de microondas doméstico, usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	111
Tabela 32 - Rendimentos da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas, em vaso fechado usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CEM - *Chemist, an Electrical engineer, and a Mechanical engineer.*
- DMSO - Dimetil sulfóxido.
- DSC - Calorimetria diferencial de varredura.
- EG – Etilenoglicol.
- EHF - *Extremely high frequency* (frequência extremamente alta).
- FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.
- GPC - Cromatografia por permeação em gel.
- IR - Radiação infravermelha.
- MC - Aquecimento convencional (banho de óleo de silicone).
- MO - Micro-ondas.
- MO_d - Micro-ondas doméstico.
- MO_r - Reator de micro-ondas monomodo.
- PBEI - Poli(N-benzoil-etilenoimina).
- PEI – Polietilenoimina.
- PhOx - 2-Fenil-2-oxazolina.
- PTMC - Poli(carbonato de trimetileno).
- RADAR - *Radio detection and ranging* (detecção e telemetria pelo rádio).
- Rf – Radiofrequência.
- RMQ - Reação de modificação química.
- RMN - Ressonância magnética nuclear.
- SHF - *Super high frequency* (frequência super alta).
- TGA - Análise termogravimétrica.
- THC - Carbonato de trimetileno.
- UHF - *Ultra high frequency* (frequência ultra alta).
- VA - Vaso aberto.
- VF - Vaso fechado.

Parte dessa Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- **Colóquio Franco Brasileiro de Polímeros e Meio Ambiente** - Rio de Janeiro/RJ
- 19 e 20 de novembro de 2009 – Apresentação de trabalho sob o título;
“Polimerização da 2-Fenil-2-oxazolina em Micro-ondas”.
- **XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química** – Rio de Janeiro/RJ
- 30 de novembro a 3 de dezembro de 2009 – Apresentação do trabalho sob o
título; “Polimerização em Massa da 2-Fenil-2-oxazolina Assistida por Micro-ondas”
(QM-08).
- **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** – Águas de Lindóia/SP
– 28 a 31 de maio de 2010 – Apresentação do trabalho sob o título;
“Polimerização da 2-Fenil-2-oxazoliina Assistida por Micro-ondas” (QM-141).

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	26
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
1.1. O espectro eletromagnético	28
1.2. As micro-ondas	30
1.3. Mecanismos de aquecimento por irradiação de micro-ondas pela componente elétrica	31
1.3.1. <u>Polarização dipolar</u>	32
1.3.1.1. Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e fator de dissipação.....	34
1.3.2. <u>Condução iônica</u>	38
1.4. O aparelho de micro-ondas	40
1.4.1. <u>O forno de micro-ondas doméstico</u>	40
1.4.2. <u>O reator de micro-ondas</u>	42
1.5. Reações químicas assistidas por micro-ondas	43
1.5.1. <u>Como as micro-ondas aumentam as taxas de reação?</u>	45
1.5.2. <u>Reações assistidas por micro-ondas doméstico na ausência de solvente</u>	47
1.5.3. <u>Reações assistidas por micro-ondas doméstico com solvente</u>	48
1.5.4. <u>Reações assistidas por reator de micro-ondas monomodo</u>	49
1.5.5. <u>O efeito micro-ondas</u>	52
1.5.6. <u>Polimerizações em micro-ondas monomodo</u>	54
1.5.7. <u>Síntese e polimerização de 2-oxazolinas 2-substituídas</u>	58
1.5.7.1. Oxazolinas.....	61
1.5.7.2. Síntese de 2-oxazolinas em forno de micro-ondas doméstico.....	62
1.5.7.3. Poli(2-oxazolinas).....	63
1.5.8. <u>Síntese da polietilenoimina linear</u>	67
2. OBJETIVO	68
2.1. Justificativa	68
2.2. Objetivo	69
2.3. Metodologia	69
3. MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1. Produtos químicos	71

3.2.	Equipamentos.....	72
3.3.	Procedimentos.....	73
3.3.1.	<u>Teste para a determinação da potência de cada nível do forno de micro-ondas doméstico.....</u>	73
3.3.2.	<u>Teste para avaliação da reprodutibilidade de aquecimento em um forno de micro-ondas doméstico.....</u>	74
3.3.3.	<u>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional.....</u>	74
3.3.4.	<u>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina realizada em micro-ondas doméstico...</u>	76
3.3.5.	<u>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina realizada em reator de micro-ondas monomodo empregando vaso aberto (VA).....</u>	77
3.3.6.	<u>Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional.....</u>	79
3.3.7.	<u>Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina realizada em reator de micro-ondas monomodo.....</u>	80
3.3.7.1.	Reação em vaso fechado.....	80
3.3.7.2.	Reação em vaso aberto.....	81
3.3.8.	<u>Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina realizada em micro-ondas doméstico.....</u>	82
3.3.9.	<u>Polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina realizada em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado (VF).....</u>	83
3.3.10.	<u>Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) pelo método convencional.....</u>	84
3.3.11.	<u>Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) em reator de micro-ondas utilizando vaso fechado.....</u>	86
3.3.12.	<u>Caracterização do monômero, dos polímeros e do ácido benzóico.....</u>	87
3.3.12.1.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	87
3.3.12.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	88
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
4.1.	Testes no micro-ondas doméstico Samsung modelo MW5555f-120V.....	90
4.1.1.	<u>Determinação da potência média de cada nível de aquecimento do micro-ondas doméstico.....</u>	90
4.1.2.	<u>Determinação da reprodutibilidade no aquecimento.....</u>	94

4.2.	Síntese da 2-fenil-2-oxazolina	98
4.2.1.	<u>Método convencional por aquecimento em banho de óleo</u>	98
4.2.2.	<u>Método por aquecimento em forno de micro-ondas doméstico</u>	100
4.2.3.	<u>Método por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo em vaso aberto</u>	103
4.3.	Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina	105
4.3.1.	<u>Método convencional por aquecimento em banho de óleo</u>	105
4.3.2.	<u>Método por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo</u>	106
4.3.2.1.	Vaso fechado.....	107
4.3.2.2.	Vaso aberto.....	108
4.3.3.	<u>Método por aquecimento em forno de micro-ondas doméstico</u>	110
4.4.	Polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo (VF)	111
4.5.	Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina)	112
4.5.1.	<u>Método convencional por aquecimento em banho de óleo</u>	112
4.5.2.	<u>Método por aquecimento em reator de micro-ondas, em vaso fechado</u>	113
4.6.	Caracterização da 2-fenil-2-oxazolina, da poli(N-benzoil-etilenoimina), da polietilenoimina e do ácido benzóico	113
4.6.1.	<u>Espectroscopia na região do infravermelho</u>	113
4.6.1.1.	2-Fenil-2-oxazolina.....	114
4.6.1.2.	Poli(N-benzoil-etilenoimina).....	115
4.6.1.3.	Polietilenoimina.....	117
4.6.1.4.	Ácido benzóico.....	118
4.6.2.	<u>Ressonância magnética nuclear de núcleo de hidrogênio</u>	119
4.6.2.1.	2-Fenil-2-oxazolina.....	119
4.6.2.2.	Poli(N-benzoil-etilenoimina).....	120
4.6.2.3.	Ácido benzóico.....	121
5.	CONCLUSÕES	122
6.	SUGESTÕES	124
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
	ANEXO A	132
	ANEXO B	137
	ANEXO C	140

INTRODUÇÃO

Quando se fala em micro-ondas (MO) logo se imagina uma cozinha moderna que possui um aparelho eletrônico que utiliza essa radiação para aquecer um alimento rapidamente. Pode-se dizer que a invenção desse equipamento doméstico facilitou muito a vida das pessoas, pois permitiu que as mesmas preparem, descongelem ou esquentem seus alimentos em poucos minutos. Na realidade, essa radiação foi utilizada pela primeira vez pelo homem durante a Segunda Guerra Mundial com o desenvolvimento da tecnologia do RADAR (Sanseverino, 2002). Desde então, novas aplicações têm surgido para essa radiação, como o aquecimento de alimentos, secagem de materiais e amostras e etc.

Em 1986, muitos anos após a popularização do uso do forno de MO doméstico, os químicos Gedye e Giguere, independentemente, utilizaram esse tipo de forno no aquecimento de reações orgânicas, o que gerou as primeiras publicações sobre o assunto (Gedye et al., 1986; Giguere et al., 1986). A partir disso, a radiação de MO vem sendo cada vez mais estudada em aplicações químicas, em especial nas sínteses orgânicas. A síntese orgânica assistida por MO trouxe várias vantagens, como: a diminuição do tempo reacional, o aumento do rendimento das reações, a economia de moléculas e a redução no gasto de energia (Mingos & Baghurst, 1991; Caddick, 1995; Galema, 1997; Loupy et al., 1998; Deshayes et al., 1999; Varma, 1999; Lidström et al., 2001; Perreux & Loupy, 2001; Sanseverino, 2002; Hayes, 2003; Graebin & Eifler-Lima, 2005; Kappe et al., 2009).

Dentre as sínteses orgânicas estudadas empregando a irradiação por MO como fonte de energia, uma classe de moléculas orgânicas tem recebido uma atenção especial: os *heterocíclicos*. Há vários relatos sobre a síntese de heterocíclicos empregando essa nova tecnologia e a cada dia novos estudos são divulgados (Katritzky & Singh, 2003). Um heterocíclico versátil e com várias aplicações tecnológicas e acadêmicas que recentemente foi obtido utilizando-se a irradiação por MO foi a 2-oxazolina (Baltork et al., 2006). As 2-oxazolininas podem ser usadas como iniciadores e intermediários em sínteses orgânicas ou como monômeros ou comonômeros na preparação de polímeros (Frump, 1971; Guimarães, 1995).

O primeiro emprego de irradiação de MO associada a polímeros foi descrita em 1968, quando Nishi (1968) realizou a cura de resinas epóxi com o auxílio de um forno de MO doméstico. São relatadas na literatura algumas polimerizações ou copolimerizações, principalmente em cadeia, envolvendo diferentes tipos de monômeros (Wiesbrock et al., 2004; Sadicoff et al., 2000).

Algumas 2-oxazolininas 2-substituídas em solução, já foram polimerizadas com sucesso empregando a irradiação de micro-ondas como fonte de energia, originando poli(N-acil-etilenoiminas) (Wiesbrock et al., 2005 a; Hoogenboom et al., 2005).

Apesar da importância desses heterocíclicos e dos polímeros originados deles, ainda não foi realizado um estudo mais aprofundado sobre a polimerização assistida por MO em solução, e principalmente em massa (fase sólida), de 2-oxazolininas 2-substituídas. Portanto, faz-se necessário investigar esse tipo de polimerização catiônica por abertura de anel irradiada por MO, bem como as condições reacionais envolvidas nesse tipo de polimerização aplicando essa nova técnica.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. O espectro eletromagnético

Em 1820, o físico dinamarquês *Hans Christian Oersted* (1777-1851) verificou que a posição da agulha de uma bússola era modificada quando esta estava ao lado de um fio condutor percorrido por corrente elétrica. Na mesma época o físico e matemático francês *André Marie Ampère* (1775-1836) demonstrou que dois fios condutores percorridos por corrente elétrica sofriam uma força de atração ou repulsão, dependendo do sentido da corrente elétrica. Naquele momento ficou claro que eletricidade e magnetismo se relacionavam de algum modo. Em 1865, o físico escocês *James Clerk Maxwell* (1831-1879) explicou matematicamente esse relacionamento, elaborando a teoria do eletromagnetismo. Maxwell percebeu que ao fazer uma corrente elétrica oscilar em dois sentidos, para frente e para trás, esta produzia ondas eletromagnéticas variáveis que se irradiavam a uma grande velocidade. Em seus cálculos ele demonstrou que essas ondas eletromagnéticas se deslocavam a velocidade da luz, o que o levou a concluir que a própria luz era uma forma de onda eletromagnética. A teoria defendida por Maxwell baseia-se nos seguintes princípios (Burnie, 1994):

- Os corpos luminosos emitem luz na forma de energia radiante.
- A energia radiante se propaga na forma de ondas eletromagnéticas.
- As ondas eletromagnéticas atingem a retina, estimulando uma resposta que produz uma sensação visual.

Na teoria clássica, a radiação eletromagnética é considerada como uma onda, consistindo de um campo elétrico e um campo magnético no espaço livre que são perpendiculares entre si e à sua direção de propagação (Figura 1).

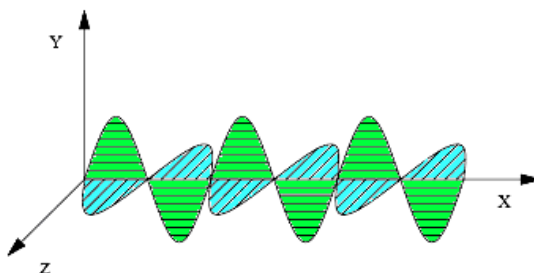


Figura 1 - Radiação eletromagnética descrita pela teoria clássica (Mai, 2008)

A luz, o calor (energia térmica radiante), as ondas de rádio, as micro-ondas e os raios-X são formas de radiação eletromagnética. Cada uma é caracterizada pela faixa específica de comprimento de onda e, também, pela técnica ou processo pela qual é gerada (Fortuny, 2008).

O espectro eletromagnético (Figura 2) de radiação cobre uma extensa faixa de comprimentos de onda, que varia de comprimentos extremamente pequenos, como, por exemplo, os raios gama (γ) com cerca de 10^{-12} m (emitidos por materiais radioativos) até comprimentos de onda muito grandes, como as ondas de rádio com cerca de 10^{11} m. Em uma extremidade do espectro, de grande comprimento de onda (milhares de metros; baixa frequência) encontram-se as ondas de rádio e as MO, enquanto na outra ponta, estão os raios gama e raios-X com comprimentos de onda na ordem de 10^{-12} m (alta frequência). Apenas uma pequena parte dessa energia radiante é percebida pelo olho humano; sendo denominada luz visível. Esta radiação visível situa-se no espectro entre 380-780 nm. O sistema olho-cérebro não só percebe a radiação dentro dessa faixa, mas também é capaz de discriminar diferentes comprimentos de onda para produzir a sensação de cor (UFSC, 2000)

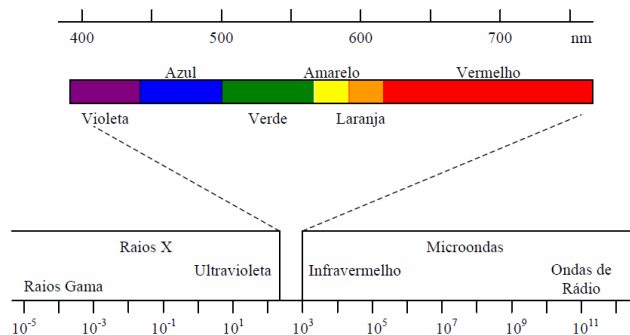


Figura 2 - Espectro eletromagnético de radiação (UFSC, 2000)

1.2. As micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes nas bandas de frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimentos de onda entre 0,001 e 1 m. A Figura 3 mostra a faixa das MO no espectro eletromagnético, incluindo três bandas de frequência típicas: a frequência ultra-alta (UHF – *ultra high frequency*: 300 MHz a 3 GHz), a frequência super-alta (SHF – *super high frequency*: 3 a 30 GHz) e a frequência extremamente alta (EHF – *extremely high frequency*: 30 a 300 GHz). São, portanto, ondas que estão entre a região de ondas de radio e a região do infravermelho no espectro eletromagnético (Fortuny et al., 2008).

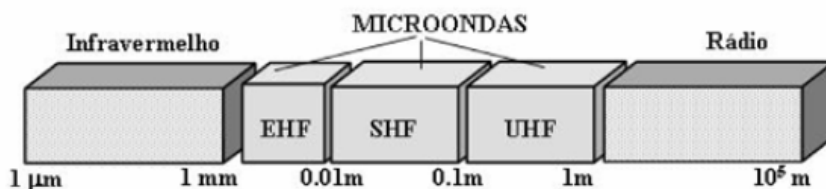


Figura 3 - Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético (Fortuny et al., 2008)

Inicialmente, as MO foram utilizadas para a telecomunicação, em telefones e radares. Durante a Segunda Guerra Mundial, *Percy Lebaron Spencer* (1894-1970), trabalhando com radares, percebeu que uma barra de chocolate havia derretido em seu bolso. Descobriu, assim, que as MO tinham a capacidade de aquecer alimentos, pois a energia das ondas nessa região do espectro eletromagnético corresponde à energia do movimento rotacional de algumas moléculas dipolares presentes nos alimentos, como as da água, gorduras e açúcares. Essa rotação molecular estaria relacionada com a transformação da energia magnética em calor (Sanseverino, 2002).

Na faixa das MO, as energias correspondentes aos fótons não são suficientes para provocar a ruptura de ligações químicas e a consequente modificação da estrutura das moléculas, como mostra a Tabela 1. Neste sentido, fenômenos de ativação molecular, como os encontrados nos processos fotoquímicos, são pouco prováveis de ocorrer *via* irradiação por MO. De fato, o efeito que as MO ocasionam é

baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações (Fortuny et al., 2008).

Tabela 1 - Comparação entre os tipos de radiação e as energias de ligação (Kappe et al., 2009)

<i>Radiação</i>	<i>Frequência (MHz)</i>	<i>Energia (eV)</i>	<i>Tipo de Ligação</i>	<i>Energia de ligação (eV)</i>
Raios gama	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$	C-C	3,61
Raios-X	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$	C=C	6,35
Ultravioleta	$1,0 \times 10^9$	4,1	C-O	3,74
Luz visível	$6,0 \times 10^8$	2,5	C=O	7,71
Infravermelho	$3,0 \times 10^6$	0,012	C-H	4,28
Micro-ondas	2450	0,0016	O-H	4,80
Ondas de rádio	1	$4,0 \times 10^{-9}$	ligação de hidrogênio	0,04-0,44

Como as MO são de origem eletromagnética, as mesmas possuem em sua composição, uma componente elétrica perpendicular a componente magnética. Para fins de aquecimento por MO, é a componente elétrica responsável pelo aquecimento dos materiais, porém, existem alguns casos onde a componente magnética também contribui para o aquecimento, como por exemplo, nos óxidos de metais de transição (Kappe et al., 2009).

1.3. Mecanismos de aquecimento por irradiação de micro-ondas pela componente elétrica

O aquecimento por MO é diferente do aquecimento convencional por condução, irradiação e convecção.

A química de MO é baseada no eficiente aquecimento dos materiais por um efeito chamado “aquecimento dielétrico”. Sendo que este aquecimento depende da habilidade do material, seja solvente ou reagente, em absorver a energia proveniente das MO e convertê-las em calor.

Existem dois mecanismos provenientes do aquecimento por MO, causado pela componente elétrica: polarização dipolar e condução iônica (Sanseverino, 2002). Os dois mecanismos partem do princípio da existência de cargas nas substâncias, sejam elas parciais, produzidas por momentos dipolares, em moléculas, ou mesmo produzidas por cargas efetivas resultantes da dissociação de íons.

1.3.1. Polarização dipolar

O aquecimento de uma substância em um forno de MO pode ser entendido, fazendo-se uma analogia ao que acontece com as moléculas polares, quando submetidas à ação de um campo elétrico. Quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico diferente de zero tendem a se alinhar com o campo (Figura 4).

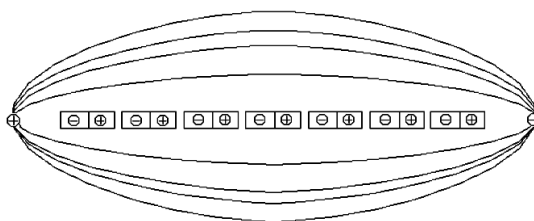


Figura 4 - Moléculas com dipolos alinhados com o campo eletromagnético (Sanseverino, 2002)

Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior (menos alinhado), como mostrado na Figura 5 (Sanseverino, 2002).

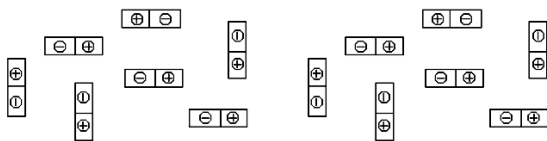


Figura 5 - Moléculas com dipolos desalinhados após a retirada do campo eletromagnético (Sanseverino, 2002)

Para frequências de radiação muito altas, os dipolos não conseguem acompanhar as mudanças do campo elétrico, e para frequências muito baixas, a reorientação molecular é muito mais rápida do que a alternância dos campos. Para ambos os casos, não irá ocorrer o aquecimento do material. Para frequências compreendidas entre estes dois casos limites, os dipolos elétricos acompanham as mudanças do campo elétrico e parte da energia eletromagnética é armazenada, se transformando em calor, devido ao atrito dos dipolos com as moléculas vizinhas. (Fortuny et al., 2008).

No aquecimento de alimentos em MO doméstico o princípio é esse, utilizando como fonte de absorção de MO, moléculas de água, pois os alimentos geralmente contêm certo teor de água. A água é formada por moléculas polares, conforme mostra a Figura 6. As MO na frequência de 2,45 GHz (geralmente padrão em MO doméstico e também em reatores para síntese) oscilam (mudam de sinal) $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo, carregando energia que pode ser absorvida pelas moléculas de água, ocorrendo um pronto aquecimento (Sanseverino, 2002).

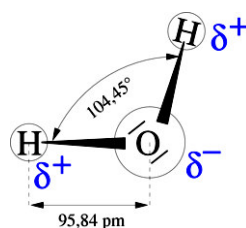


Figura 6 - Dipolos da molécula de água (Mai, 2008)

Como as moléculas são polares, estas são capazes de se alinhar com o campo elétrico das ondas. Como o campo muda de direção de acordo com a frequência, cada molécula tende a acompanhar essas mudanças, arrastando moléculas vizinhas. Essa agitação resulta no aumento da energia cinética das moléculas e o atrito molecular, e, como consequência, também ocorre o aumento da temperatura. A Figura 7 mostra uma sequência de variações de um campo elétrico e a tendência de uma molécula de água em acompanhar essa variação.

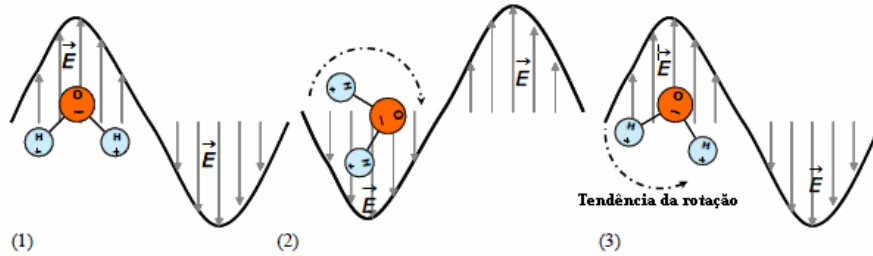


Figura 7 - (1) Molécula de água alinhada com o campo elétrico da onda; (2) inversão do sentido do campo elétrico (molécula tende a girar); (3) mudança de sentido da onda (molécula tende a acompanhar o campo) (Mai, 2008)

1.3.1.1. Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e fator de dissipação

A medida da eficiência e habilidade da conversão de energia eletromagnética em calor é distinta para cada material e é medida através do fator de dissipação, $\tan \delta$, ou seja, quanto maior for esse valor mais a substância é aquecida por MO (Equação 1). Este é calculado através da razão ϵ''/ϵ' . O ϵ'' é chamado de fator de perda dielétrica, e indica a eficiência em armazenar energia eletromagnética e convertê-la em calor. O ϵ' é a *constante dielétrica* da substância, sendo uma medida que indica a sua polaridade (Fortuny et al., 2008).

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

Essas duas propriedades são, respectivamente, a componente real e imaginária da **permissividade relativa**, ϵ^* (Equação 2):

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad \text{Equação 2}$$

A permissividade do material é altamente influenciada pela frequência da radiação eletromagnética, ω , e pelo tempo de relaxação dos dipolos, T . Para líquidos polares ideais possuindo um único tempo de relaxação, a Equação de Debye

(Equação 3) pode ser empregada na determinação da relação entre essas propriedades:

$$\mathcal{E}^* = \mathcal{E}_\infty + \frac{\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: \mathcal{E}_∞ e \mathcal{E}_s são as permissividades do material para frequências de radiação muito altas ($\gg \tau^{-1}$) e extremamente baixas ($\ll \tau^{-1}$), respectivamente.

A separação das partes real e imaginária na Equação de Debye permite estabelecer as seguintes expressões para \mathcal{E}' e \mathcal{E}'' (Equações 4 e 5):

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E}_\infty + \frac{\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Equação 4}$$

$$\mathcal{E}'' = \frac{(\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Equação 5}$$

É importante notar que o fator de perda definido a partir da Equação 5 possui um valor máximo para valores de frequência iguais ao tempo de relaxação do dipolo (o que equivale a $1 + \omega^2\tau^2 = 2$). Dependendo do sistema e das condições empregadas, para faixas de frequência próximas a este valor ótimo, a constante dielétrica da substância diminui com o aumento da frequência. Finalmente, o valor máximo do fator de dissipação para cada material é obtido para frequências ligeiramente superiores àquelas que maximizam o fator de perda. Na prática, muitos processos que empregam MO não são conduzidos sob frequências de radiação variáveis para otimizar as propriedades dielétricas (Fortuny et al., 2008).

Tanto a agitação térmica do sistema, quanto às forças intermoleculares são afetadas pelo incremento de temperatura do material, o que resulta na diminuição dos tempos de relaxação dos dipolos.

O tempo de relaxação para moléculas com geometria esférica submetidas a um movimento rotacional pode ser determinado através da Equação 6:

$$\tau = \frac{8\pi\eta r^3}{2kT} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: η é a viscosidade do meio contínuo, r é o raio da molécula esférica, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

Para a maioria dos líquidos relativamente polares (por exemplo: água, etanol, tolueno, xileno, acetona), o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e, conseqüentemente, à menor eficiência do aquecimento dielétrico (Fortuny et al., 2008).

A constante dielétrica varia com a cristalinidade da substância. Por exemplo, o gelo, por ser uma substância muito cristalina tem constante dielétrica baixa, logo não sofre aquecimento por MO ($\tan \delta$ baixo). Já a água tem uma alta constante dielétrica e conseqüentemente é fortemente afetada pelas MO ($\tan \delta$ alto). O contrário ocorre com as substâncias heptano e tetracloreto de carbono que são moléculas apolares e não sofrem aquecimento por MO, como pode ser observado na Tabela 2 (Fortuny et al., 2008).

Tabela 2 - Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e fator de dissipação de algumas substâncias (25°C e 3 GHz) (Fortuny et al., 2008)

<i>Material</i>	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta \times 10^4$
Gelo	3,2	0,00288	9
Água (25°C)	76,7	12,04190	1.570
NaCl (aq) 0,1 M	75,5	18,12000	2.400
NaCl (aq) 0,5 M	67,0	41,87500	6.250
Propanol	3,7	2,47900	6.700
Etilenoglicol	12,0	12,00000	10.000
Heptano	1,9	0,00019	1
Tetracloreto de carbono	2,2	0,00088	4

O etilenoglicol, apesar de apresentar uma constante dielétrica relativamente baixa, possui um alto valor para $\tan \delta$ e por isso sofre aquecimento por MO. Neste caso o valor de $\tan \delta$ está relacionado à sua menor capacidade calorífica à 25°C: 2,45 J/K (o valor para a água é 4,18 J/K) (Abramovich, 1991).

Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento de sua temperatura. Esse tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas (Fortuny et al., 2008).

A temperatura e a frequência são fatores que influenciam diretamente o valor da $\tan \delta$, e conseqüentemente a influenciam na absorção de MO. Os gráficos das Figuras 8 e 9 mostram as propriedades dielétricas da água destilada em função da frequência e da temperatura, respectivamente.

Observa-se que são atingidos os maiores valores para o fator de perda dielétrica (ϵ'') em maiores frequências. Enquanto ϵ'' tende a valores máximos a constante dielétrica diminui (ϵ') com o aumento da frequência.

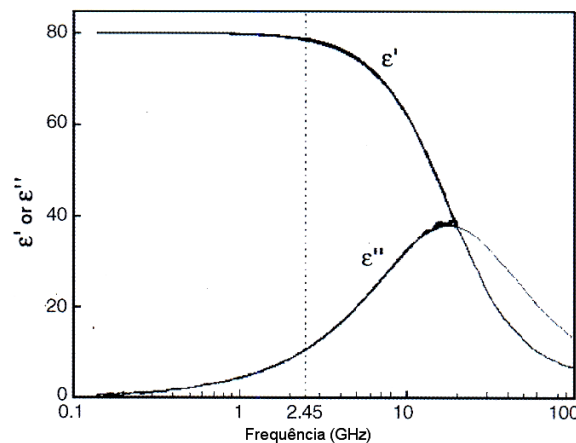


Figura 8 - Propriedades dielétricas da água em função da frequência a 25°C (Kappe et al., 2009)

O valor ótimo para o aquecimento da água apontado como máximo em eficiência de conversão é de 18 GHz, porém o valor de frequência utilizado pelos fornos de MO domésticos e a maioria dos reatores para síntese é de 2,45 GHz. Esse valor inferior de frequência é escolhido pela necessidade de aquecer alimentos e vaso reacionais de forma eficiente em todo o seu interior. Se a frequência é ideal para uma taxa máxima de aquecimento, as MO são absorvidas nas regiões exteriores do alimento, e penetram a uma curta distância.

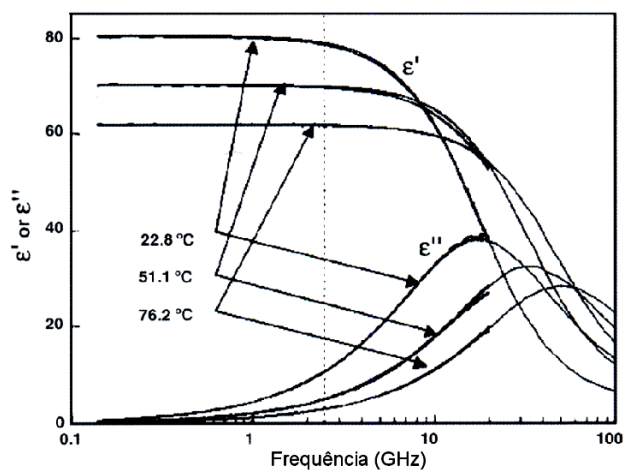


Figura 9 - Propriedades dielétricas da água em função da temperatura e da frequência (Kappe et al., 2009)

Quando a temperatura está sendo aumentada, ocorre uma diminuição da eficiência de conversão, levando a constante dielétrica para valores menores e a frequência ótima para valores ainda maiores.

1.3.2. Condução iônica

Quando a amostra irradiada se comporta como um semicondutor elétrico (por exemplo, soluções eletrolíticas, líquidos iônicos), os íons podem se movimentar através do material acompanhando as mudanças no campo elétrico. As correntes elétricas resultantes produzem o aquecimento da amostra, devido à resistência elétrica.

Para materiais baseados nesse mecanismo, a condutividade elétrica e, conseqüentemente, as taxas de aquecimento aumentam com a concentração de espécies iônicas, como se verifica na Tabela 2. Ao contrário do mecanismo de rotação do dipolo, o aumento de temperatura durante o aquecimento do material resulta no incremento da mobilidade dos íons e, conseqüentemente, na maior eficiência do aquecimento pelo mecanismo de condução iônica (Fortuny et al., 2008).

A Equação 7 apresenta a relação entre a condutividade elétrica e a concentração de íons:

$$\sigma = \mu n_i N_A q_e [C] \quad \text{Equação 7}$$

Onde: μ é a mobilidade média dos íons, n_i é o número de cargas por molécula, N_A é o número de Avogadro, q_e é a carga elementar e $[C]$ a concentração molar de íons.

Para sistemas onde ambos os mecanismos de rotação de dipolo e de condução iônica são atuantes, a potência dissipada na forma de calor pode ser determinada a partir do fator de perda e da condutividade elétrica do material (Equação 8):

$$P = (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'' + \sigma) E^2 \quad \text{Equação 8}$$

Onde: P é a potência dissipada por unidade de volume e E é o campo elétrico aplicado.

Essa equação explica o conhecido efeito do aumento das taxas de aquecimento de uma amostra com o aumento da sua força iônica e/ou do fator de perda (Fortuny et al., 2008).

1.4. O aparelho de micro-ondas

Os aparelhos geradores de MO podem ter dois tipos de emissão de radiação: monomodo e multimodo (Figura 10).

Os aparelhos de emissão, multimodo, são aqueles cuja radiação não está sendo focada no material, ou seja, é uma irradiação não uniforme. Já o monomodo tem a característica de fornecer uma radiação uniformemente distribuída por todo material.

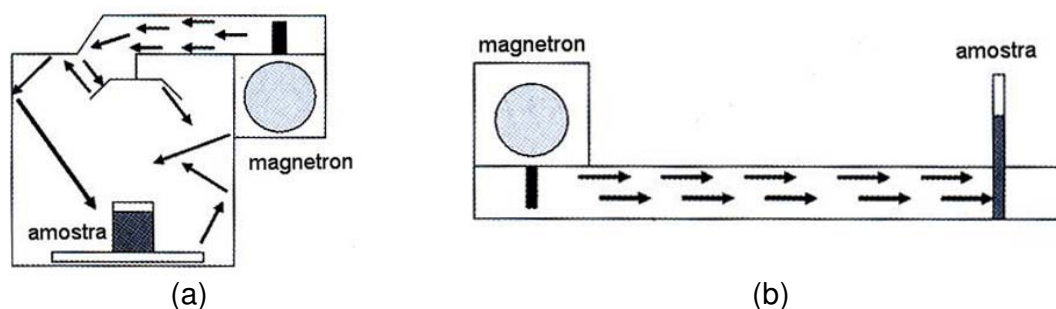


Figura 10 - Fornos de micro-ondas: (a) multimodo; (b) monomodo (Kappe et al., 2009)

1.4.1. O forno de micro-ondas doméstico

O micro-ondas doméstico é um emissor do tipo multimodo, cujo “coração” do forno é uma válvula eletrônica chamada de **magnetron**, que gera as MO (Figuras 11a e 11b). Ela consiste de um dispositivo sob vácuo, que converte energia elétrica em MO. Uma diferença de potencial constante é aplicada entre o anodo (que é um cilindro circular oco) e o catodo. Os elétrons são acelerados do catodo para o anodo, mas a presença de um forte campo magnético (produzido por um eletro-ímã colocado entre os dois pólos) faz com que os elétrons descrevam uma trajetória curva e sigam um caminho em espiral, produzindo radiofrequência (Rf). Posteriormente, por um mecanismo mais complexo, ocorrerá a emissão de ondas eletromagnéticas por uma antena colocada diretamente sobre o anodo. As ondas produzidas serão orientadas por um guia de onda até a cavidade que contém o

material a ser aquecido. As paredes metálicas do forno absorvem muito pouco dessa energia. A maior parte é refletida e dissipada em um dispositivo (“*dummy load*”), que evita que as MO danifiquem o magnétron (Barbosa et al., 2001). Um esquema de um forno de MO_d é mostrado na Figuras 11c e 11d.

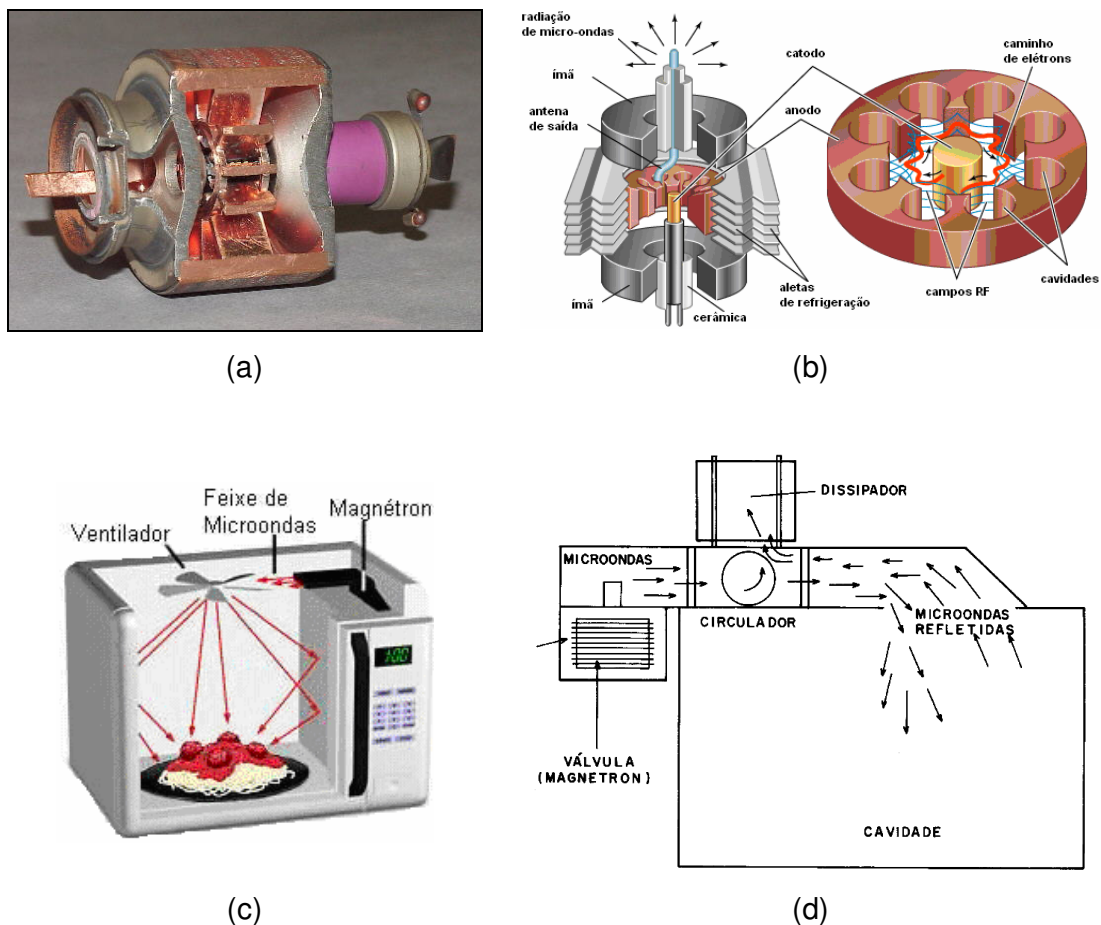


Figura 11 – Micro-ondas: (a) foto do magnétron (Elremont, 2010); (b) esquema do magnétron (Mainland, 2010); (c) esquema externo do micro-ondas doméstico (Brasilecola, 2010); (d) esquema interno do micro-ondas doméstico (Barbosa et al., 2001)

O forno de MO doméstico foi um dos precursores das sínteses assistidas por MO até meados da década de 80, sendo o mesmo muitas vezes adaptado para condições de refluxo (Figura 12).

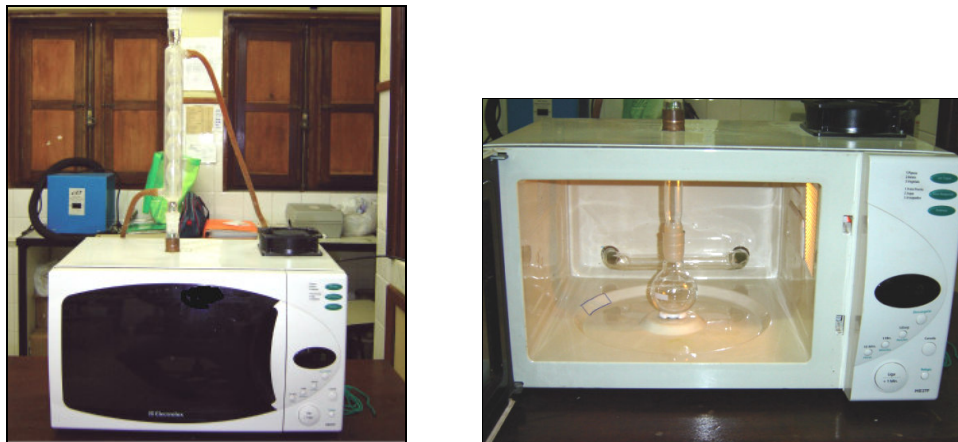


Figura 12 - Fornos de micro-ondas domésticos adaptados com condensador de refluxo (Silva, 2006)

Os problemas ao se utilizar o forno de MO doméstico como aparelho para síntese está relacionado à falta de controle das condições reacionais como temperatura e pressão, e também a total ausência de agitação do sistema, o que acaba por causar certos pontos heterogêneos de aquecimento do sistema reacional. A ausência no controle de distribuição da potência e a dependência dos resultados às condições operacionais deixam o forno de micro-ondas com pouca reprodutibilidade em sínteses. Além deste fator operacional, a falta de controle do sistema pode causar riscos de segurança ao operá-lo com fins reacionais, o que torna, hoje, inaceitável, quaisquer trabalhos publicados, onde o forno doméstico está sendo utilizado (Kappe et al., 2009)

1.4.2. O reator de micro-ondas

Os reatores de MO são utilizados em síntese e análise orgânica e podem ser monomodo ou multimodo. O reator multimodo é mais utilizado para análises químicas, porém também pode ser utilizado em sínteses. Já os reatores monomodo são utilizados prioritariamente para síntese.

O primeiro micro-ondas monomodo foi desenvolvido pela empresa francesa Prolabo (Kappe et al., 2009) em 1986. A partir da década de 90, dois aparelhos

começaram a ser comercializados para fins de síntese: o modelo “Synthewave TM402” e modelo “Synthewave TM1000” (Figura 13). Ambos possuíam irradiação focada na amostra e um magnétron com potência máxima de 300 W.



Figura 13 - Forno de micro-ondas monomodo Synthewave da Prolabo (ICMMO, 2010)

Em 1999, a corporação *Chemist, an Electrical Engineer, and a Mechanical engineer* (CEM) adquiriu todas as patentes desta linha de produtos assumindo a venda desta linha de aparelhos monomodo (Figura 14).



Figura 14 - Micro-ondas monomodo Discover da CEM (CEM, 2010)

1.5. Reações químicas assistidas por micro-ondas

Em 1986, em trabalhos independentes Gedye e Giguere realizaram as primeiras sínteses orgânicas (Figura 15) em fornos de MO domésticos (Gedye et al., 1986; Giguere et al., 1986).

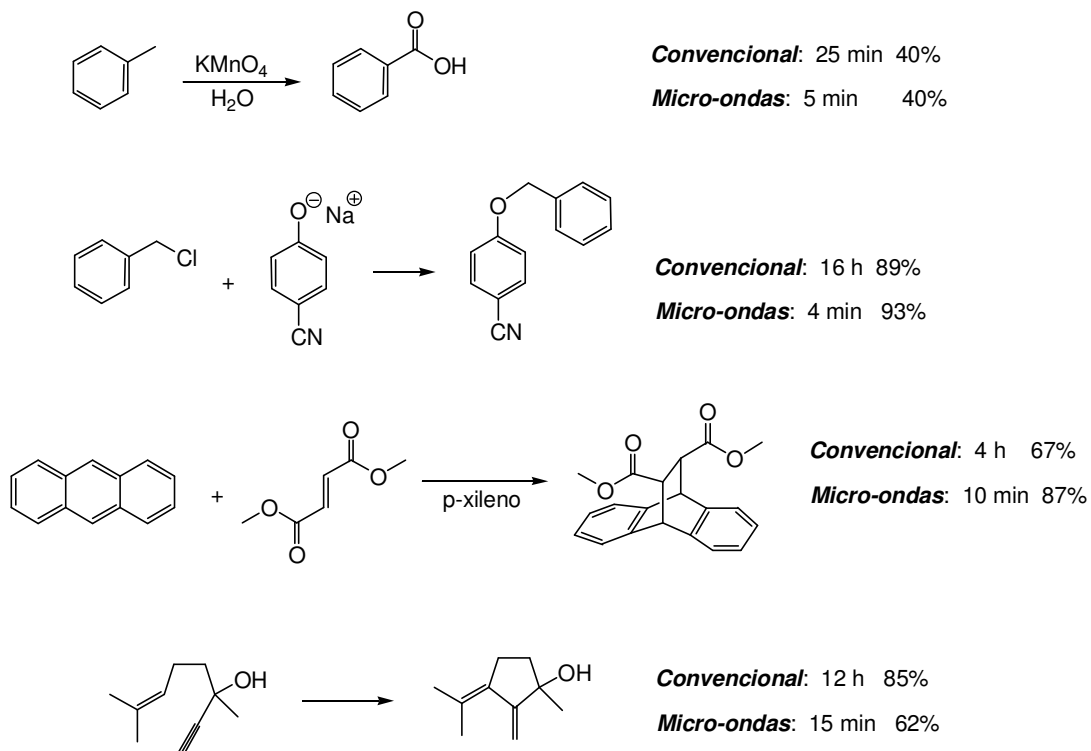


Figura 15 - Primeiras sínteses orgânicas realizadas em fornos de micro-ondas domésticos (Gedye et al., 1986; Guigere et al., 1986)

Nos últimos anos, o número de estudos sobre irradiação por MO aumentou significativamente, como se observa no gráfico da Figura 16 (IM Brasil, 2010).

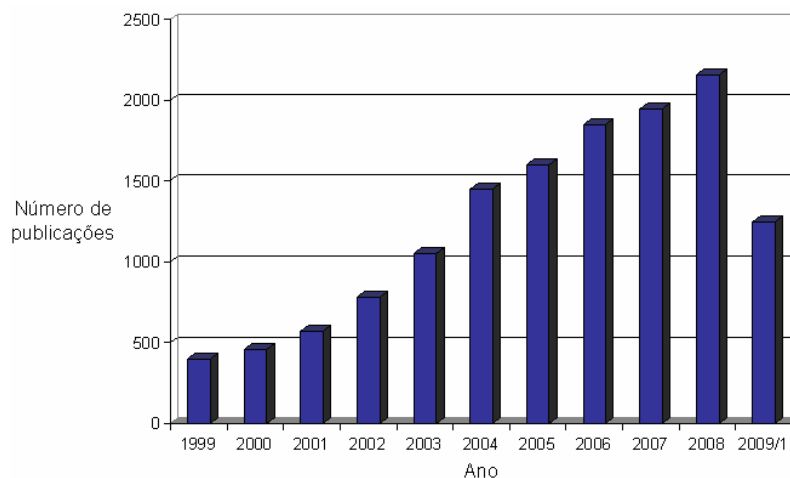


Figura 16 - Evolução das publicações com irradiação de micro-ondas de 1999 a 2009 (IM Brasil, 2010)

Nessas sínteses orgânicas, foi observada uma notável redução dos tempos de reação, o que tornou muito atrativa a sua utilização. Além disso, verificou-se que em alguns casos ocorreu um aumento do rendimento global das reações.

Apesar do forno de MO doméstico, mesmo que adaptado para refluxo, apresentar vantagens econômicas, não permite trabalhar com pressão ou controlar a temperatura do sistema durante a reação. A segurança é um problema maior, pois o forno doméstico não foi fabricado para esse fim. Além desses fatores ainda existe a questão da distribuição das micro-ondas dentro do forno doméstico, que é considerada não homogênea (reator multimodo), enquanto nos reatores próprios para reação essa distribuição é homogênea (reator monomodo). A potência em um forno de MO durante um experimento não pode ser variada, pois o que ocorre é uma interrupção sequencial da irradiação que corresponde aos níveis de potência do seletor (a amostra está submetida sempre a mesma potência, mas por períodos de tempos diferentes). Os reatores para MO são mais eficientes, pois além do controle da potência, fazendo com que os experimentos tenham reprodutibilidade, pode-se trabalhar com uma larga faixa de potências (15-300 W) (Sanseverino, 2002).

1.5.1. Como as micro-ondas aumentam as taxas de reação?

Em reações químicas o processo começa com os reagentes (A e B), que tem um certo nível energético (E_R). Para que ocorra a modificação dos reagentes, estes devem colidir com a orientação adequada para se formar um complexo ativado (E_{TS}) de maior energia. A diferença entre este nível elevado de energia e a energia dos reagentes é a energia de ativação (E_a) e esta é necessária para que os reagentes se transformem no complexo ativado ($E_{TS} - E_R = E_a$). A E_a é a energia que o sistema deve absorver do meio reacional para que ocorra uma reação química. Logo que os reagentes atingem o maior estado energético, rapidamente estes geram o produto da reação (A-B), com decaimento da energia do sistema (Hayes, 2003).

As MO não alteram a E_a , mas aumentam a eficiência na transferência de energia, criando o momento para que os reagentes alcancem à barreira de energia necessária para a reação aumentando a velocidade da reação em relação ao aquecimento convencional (Figura 17) (Hayes, 2003).

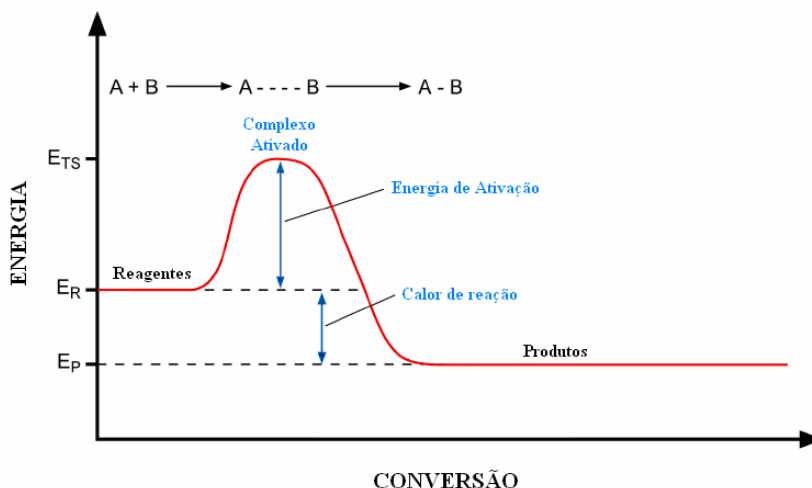


Figura 17 - Curva de conversão de uma reação versus energia potencial (Hayes, 2003)

Um fato importante nesse resultado é que a MO transfere energia em 10^{-9} s para cada ciclo de energia eletromagnética empregada. A cinética de relaxação para essa energia é de aproximadamente 10^{-5} s. O que significa que a energia se transfere mais rapidamente (quase instantaneamente) do que as moléculas conseguem relaxar, resultando em uma condição fora do equilíbrio e temperaturas muito altas, afetando assim a cinética do sistema (Hayes, 2003).

O tempo de vida dos complexos ativados é de aproximadamente 10^{-13} s, sendo mais curto do que a taxa de transferência de energia por MO. Alguns complexos ativados são estabilizados por ressonância e seus tempos de vida ficam maiores, em torno de 10^{-9} s, que é o tempo de transferência de energia a cada ciclo. Nessas reações os complexos ativados mais estáveis, são formados e decompostos ao mesmo tempo, reforçando ainda mais o “efeito *micro-ondas*” (Hayes, 2003).

Muitos dos complexos ativados têm um caráter mais polar e outros caráter iônicos, tornando-os excelentes candidatos para transferência de energia por MO (Hayes, 2003).

Baseado na Equação de Arrhenius, a velocidade de uma reação depende de dois fatores: o número de colisões efetivas entre as moléculas (A) e da fração de moléculas que atingem a energia mínima para alcançar a barreira de energia de ativação ($e^{-E_a/RT}$). Se as MO aumentam a probabilidade de choques efetivos, sua influência será no fator A (Hayes, 2003).

Alguns autores acreditam que as MO afetam a orientação das moléculas para a colisão efetiva e a energia de ativação do processo, mas ainda não há evidências concretas. No entanto, sabe-se que as MO afetam a temperatura da reação (Hayes, 2003).

1.5.2. Reações assistidas por micro-ondas doméstico na ausência de solvente

Hoje em dia há uma grande preocupação com questões ambientais. Com essa preocupação surgiu a química verde, que tem como um dos seus objetivos minimizar problemas ambientais causados por produtos químicos diversos. Dentre os reagentes mais problemáticos estão os solventes orgânicos, pois em muitos casos esses solventes são tóxicos, inflamáveis ou destroem a camada de ozônio (Varna, 1999).

Em reações químicas onde são utilizados solventes, os mesmos após a reação devem ser reciclados ou descartados segundo normas regulamentadas para cada composto utilizado. Quando a reação não utiliza solvente, o processo está economizando átomos (Lenardão et al., 2003), além de evitar processos de reciclagem e descarte que de alguma maneira acabam por afetar o meio ambiente.

As *reações orgânicas assistidas por MO* apresentam grande vantagem em termos de rendimento, tempo e menor formação de subprodutos, o que é também ecologicamente correto. Nesse procedimento podem-se misturar os reagentes líquidos com um catalisador sólido (ou suporte, como sílica gel, alumina, argilas e diversos metais impregnados nestes materiais) ou misturam-se os reagentes sólidos e irradia-se com MO (Sanseverino, 2002).

O rearranjo pinacol-pinacolona é uma reação bem conhecida na Química Orgânica, e foi realizada em ausência de solvente em um forno de MO doméstico, usando uma argila (montmorilonita) com íons de cobre II suportados (Figura 18).

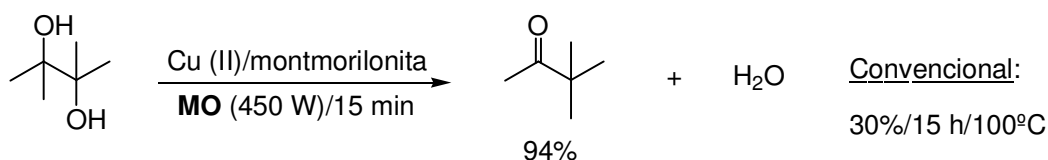


Figura 18 - Rearranjo pinacol-pinacolona assistida por MO_d (Silva, 2005)

Pode-se notar que o rendimento da reação aumentou muito e o tempo para a reação diminuiu significativamente.

Outra reação realizada em um forno de MO_d é a alquilação aniônica em alumina, que também apresentou grande vantagem em relação ao aquecimento convencional (Figura 19).

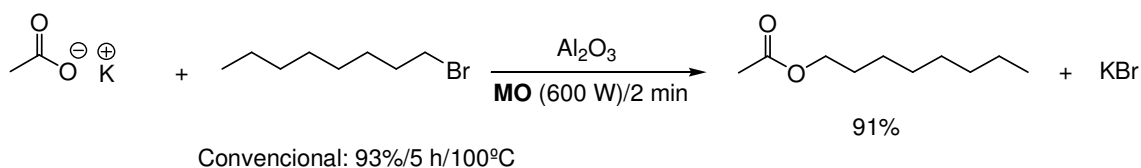


Figura 19 - Substituição nucleofílica em alumina irradiada por MO_d (Sanseverino, 2002)

1.5.3. Reações assistidas por micro-ondas doméstico com solvente

Hoje, diversas reações com solventes já foram realizadas com sucesso em fornos de MO doméstico não modificado. A técnica foi desenvolvida principalmente por Bose e colaboradores (1991), que consiste em utilizar solventes polares e de alto ponto de ebulição como, por exemplo, a *N,N*-dimetil-formamida (DMF, 160°C, ϵ' : 36,7). As reações foram conduzidas em um frasco aberto cujo volume é bem maior que o volume da amostra, sendo que o solvente escolhido deve ter um ponto de ebulição cerca de 30°C acima da temperatura da reação para evitar a evaporação do solvente.

A preparação de lactamas *via* adição *in situ* de ceteno (ciclo adição térmica 2 + 2) foi uma reação conduzida com irradiação por MO em forno doméstico com solvente (Figura 20), onde a respectiva lactama foi obtida em um tempo reacional de apenas 5 min em vaso aberto (Sanseverino, 2002).

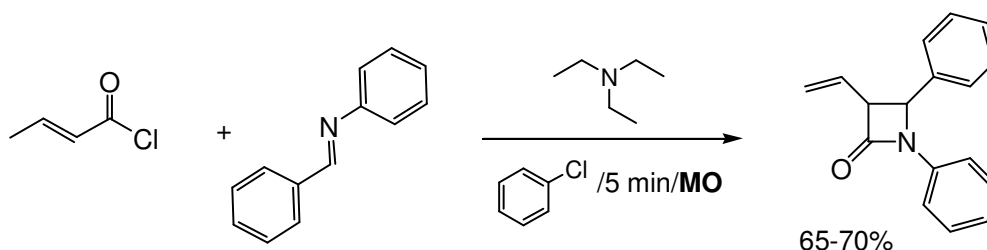


Figura 20 - Síntese de lactama assistida por MO_d (Sanseverino, 2002)

1.5.4. Reações assistidas por reator de micro-ondas monomodo

Como abordado anteriormente, os reatores de MO são sistemas já preparados para realizar reações químicas, tendo a vantagem do controle da potência, temperatura, além da possibilidade de trabalho sob pressões variadas e principalmente com um equipamento de segurança comprovada para este tipo de procedimento.

Tendo maior controle das variáveis reacionais podem-se obter produtos com rendimentos mais altos, variando-se, por exemplo, a potência utilizada.

A isomerização do eugenol à isoeugenol (Figura 21) catalisada por base foi conduzida em ausência de solvente em presença de um agente de transferência de fase *aliquat 336* (sal quaternário de amônio com predominância de $CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$ em sua composição). Os resultados dessas reações são mostrados na Tabela 3.

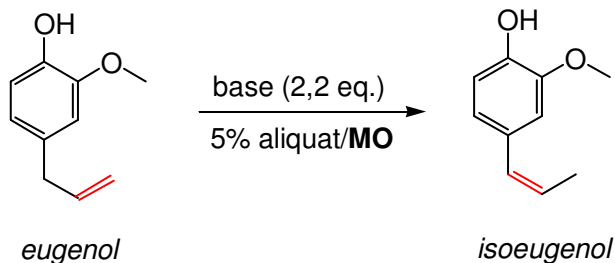


Figura 21 - Isomerização do eugenol à isoeugenol assistida por MO_r (Sanseverino, 2002)

Tabela 3 - Resultados da isomerização do eugenol em ausência de solvente assistida por MO_r (Sanseverino, 2002)

<i>Base</i>	<i>Aparelho</i>	<i>Potência (W)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
KOH	reator de micro-ondas monomodo	45	12	198	88
KOH	micro-ondas doméstico	600	3	194	65

Verifica-se na Tabela 3, que o rendimento no forno de MO monomodo foi superior ao obtido no forno doméstico, mesmo este último operando com uma potência 13 vezes maior. Este fato demonstra a superioridade do aquecimento monomodo quando comparado ao multimodo, pois uma diferença na taxa de aquecimento pode modificar o rendimento da reação (Sanseverino, 2002).

A utilização de água como solvente em reações orgânicas também foi estudada em reações assistidas por MO. É possível utilizar a água como solvente em reações orgânicas, quando a mesma está no estado superaquecido, pois nessa situação ocorre um decréscimo substancial na sua polaridade. Ao mesmo tempo em que há um aumento de até 3 ordens de magnitude no produto iônico (Tabela 4), o que facilita utilizá-la como ácido ou base em reações, já que as concentrações de H₃O⁺ e OH⁻, são maiores do que a temperatura ambiente. Essas características deixam à água superaquecida mais solúvel em compostos apolares, fato este que ajuda na separação dos produtos obtidos, pois se a temperatura da água for diminuída ao final da reação os produtos orgânicos se separam por uma simples decantação (Sanseverino, 2002).

Tabela 4 - Água na região supercrítica e próxima a supercrítica (Sanseverino, 2002)

<i>Propriedades</i>	<i>Ambiente</i>	<i>Próxima a supercrítica</i>	<i>Supercrítica</i>
Temperatura (°C)	25	275	400
Pressão (bar) ¹	1	60	230
Densidade (g/mL)	1	0,7	0,1
Constante dielétrica	80	20	2
Constante de ionização relativa ² (25°C, Kw)	1	1.000	< 0,01

¹ 1 bar: 1,013 atm.

² 2H₂O ⇌ H₃O⁺ + OH⁻.

A descarboxilação do ácido 2-indol-carboxílico em reator de MO com água superaquecida ocorre sem necessidade de um catalisador e o produto é obtido com rendimento elevado (Figura 22).

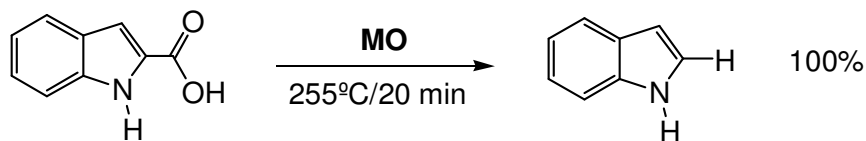


Figura 22 - Descarboxilação do ácido 2-indol-carboxílico realizado em MO_r (Sanseverino, 2002)

A síntese de substâncias orgânicas assistida por MO também se mostrou seletiva para algumas moléculas, como por exemplo, a sulfonação do naftaleno, que por aquecimento convencional a 80°C fornece como produto principal o 1-naftaleno-sulfônico (produto cinético) e a 160°C pode-se obter o 2-naftaleno-sulfônico (produto termodinâmico). Em reatores de MO também se pode conseguir uma seletividade nessa reação, variando-se a potência do forno (Figura 23).

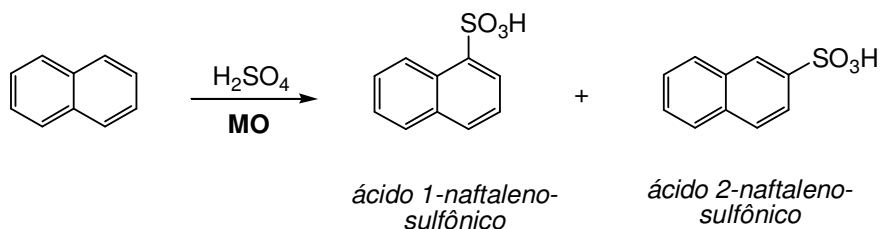


Figura 23 - Reação de sulfonação do naftaleno assistida por MO_r (Sanseverino, 2002)

A Figura 24 mostra os resultados de rendimento em relação à potência de aquecimento utilizada, obtidos para essa reação (Sanseverino, 2002).

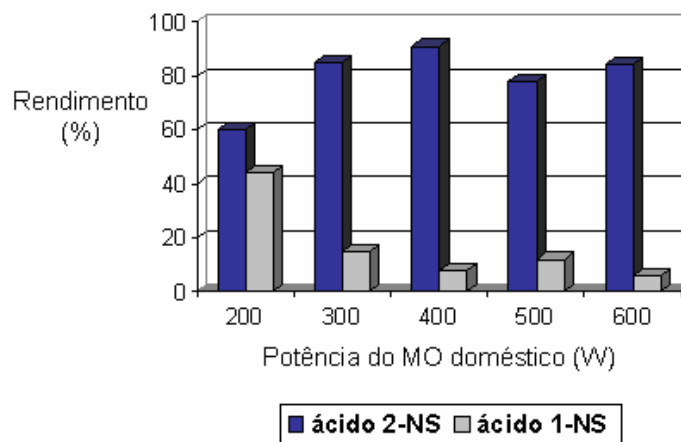


Figura 24 - Rendimentos dos produtos da reação de sulfonação do naftaleno assistida por MO_r (Sanseverino, 2002)

1.5.5. O efeito micro-ondas

Desde o início da síntese assistida por MO, os diferentes produtos e taxas de velocidade observados no aquecimento por MO, por vezes alterados em relação ao aquecimento convencional, levaram a especulação sobre a existência dos chamados efeitos "*específico*" e "*não-térmico*" de MO.

Como exemplo desse efeito, além de reações mais rápidas e com maiores rendimentos, existem ainda reações que normalmente não ocorrem com aquecimento tradicional (direto na chama, chapa de aquecimento ou manta de aquecimento), mas que em MO passam a ocorrer, são também verificadas mudanças na seletividade em reações quando as MO são utilizadas (Sanseverino, 2002).

Algumas reações de Wittig (*Wittig-Emmons-Horner*) já foram conduzidas em forno de MO doméstico em vaso aberto, na ausência de solvente (Figura 25). Um fato marcante observado neste trabalho, é que a reação de um derivado de esteróide não ocorreu usando o procedimento tradicional (reação em solução sob refluxo e aquecimento convencional) (Sanseverino, 2002).

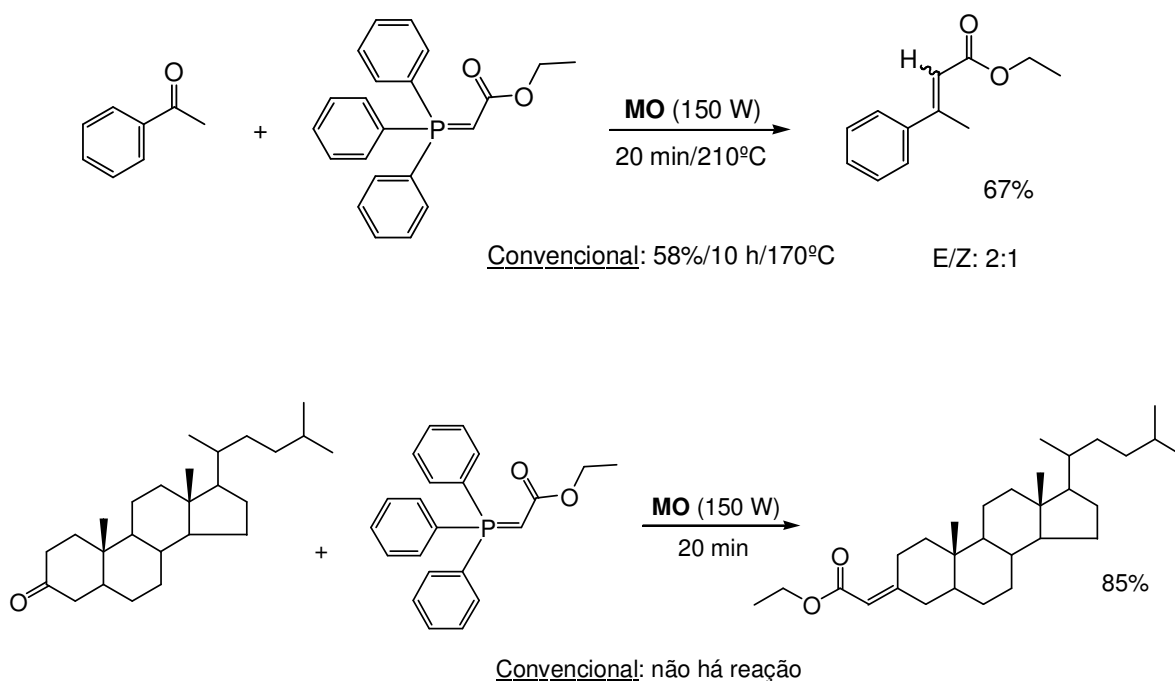


Figura 25 - Reações de Wittig assistidas por MO_d (Sanseverino, 2002)

Outra reação, onde não foram obtidos produtos por aquecimento convencional, foi a saponificação do 2,4,6-trimetil-benzoato de octila (Figura 26). Porém com MO, a reação se desenvolveu com a formação do respectivo ácido com em bons rendimentos (Tabela 5) (Sanseverino, 2002).

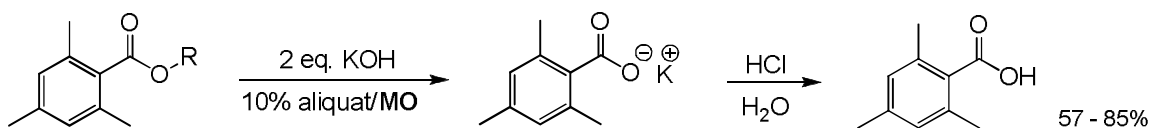


Figura 26 - Reação de saponificação assistida por micro-ondas (Sanseverino, 2002)

Tabela 5 - Saponificação de ésteres assistida por micro-ondas (Sanseverino, 2002)

<i>Base</i>	<i>Aparelho</i>	<i>Potência (W)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
Metanol	micro-ondas doméstico	250	2	–	75
	reator micro-ondas monomodo	90	2	240	87
	aquecimento convencional	–	2	240	38
Octanol	micro-ondas doméstico	250	2	–	57
	reator micro-ondas monomodo	90	4	223	82
	aquecimento convencional	–	4	223	0

Hoje, se sabe que em grande parte dos casos, as reações assistidas por MO são influenciadas essencialmente por efeitos térmicos e cinéticos, em outras palavras, são consequências das altas temperaturas atingidas muito rapidamente.

Ainda existem controvérsias sobre a existência do “efeito específico”, que está relacionado a reações com resultados diferentes dos obtidos pelas *vias* convencionais e os efeitos não térmicos, ocasionado pela interação direta do campo elétrico e sua influência sobre as transformações químicas.

O grande problema do estudo destes três efeitos: térmico, específico e não-térmico, é que dois ou três deles podem ocorrer ao mesmo tempo, sendo responsáveis pelo fenômeno observado, tornando-o extremamente complexo (Kappe et al., 2009).

1.5.6. Polimerizações em micro-ondas monomodo

Desde 1960, irradiação por MO tem sido utilizada na química de polímeros. Em 1968, foi realizada a cura para resina epóxi por irradiação de MO e também foram descritas por Nishi (1968) a polimerização em massa de materiais odontológicos. Vulcanizações assistidas por MO também são relatadas desde essa época (Bogdal et al., 2007).

As polimerizações realizadas em fornos de MO também apresentam ótimos rendimentos em baixos tempos reacionais. Assim como para as moléculas de baixa massa molecular, a polimerização assistida por irradiação de MO vem se mostrando

uma ótima técnica aplicada, o que demonstra o aumento de artigos publicados desde 1968 (Figura 27).

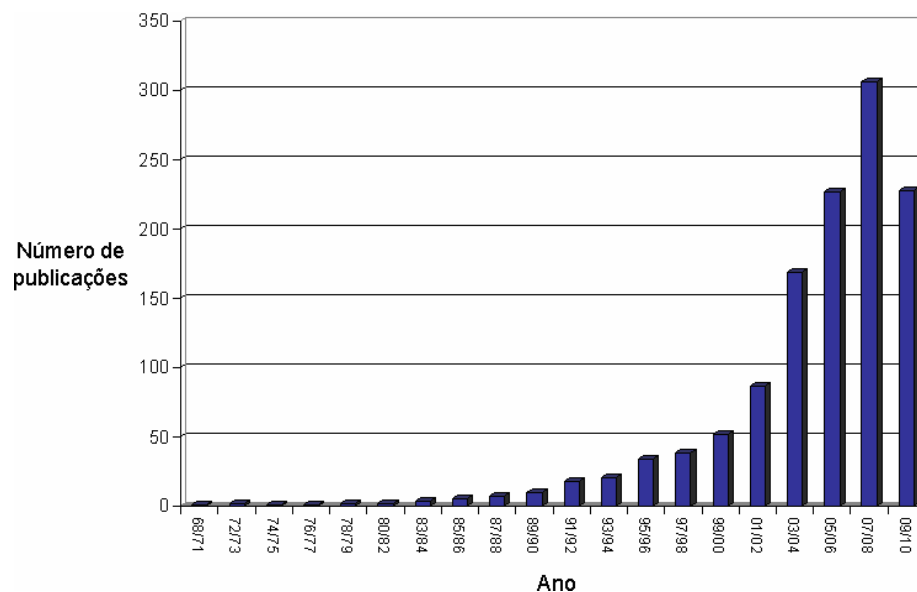


Figura 27 – Evolução das publicações de polimerizações assistidas por micro-ondas de 1968 a 2010/1 (SciFinder: Artigos publicados/palavras chave/ polimerização e micro-ondas)

Sadicoff e colaboradores (2000) realizaram ensaios preliminares de polimerizações em cadeia utilizando um forno de MO doméstico, onde foram obtidos poliestireno, poli(acetato de vinila) e poli(metacrilato de metila). Nesse estudo foi verificado que a velocidade de polimerização depende da estrutura do monômero e do tempo de irradiação.

Algumas acrilamidas e metacrilamidas foram produzidas com bons rendimentos a partir da reação irradiada por MO de ácido acrílico ou ácido metacrílico e aminas, na ausência de solventes (Goretzki et al., 2004). Em seguida, esses monômeros foram polimerizados *via* radical livre, empregando-se a mesma fonte de energia. Através da técnica de irradiação por MO, Iannelli e colaboradores (2005) sintetizaram um polímero opticamente ativo pela polimerização de uma acrilamida quiral [(*R*)-N(1-fenil-etil)-acrilamida] obtida pela reação entre ácido acrílico e (*R*)-fenil-etil-amina. Metacrilamidas também foram sintetizadas e polimerizadas utilizando-se a irradiação por MO, sendo realizado o estudo cinético dessa reação e a sua comparação com o método térmico (Iannelli & Ritter, 2005).

Poli(alquilenos-hidrogeno-fosforatos) de massa molecular média de 30.000 g/mol foram obtidos por transesterificação irradiada por MO de dimetil-hidrogeno-fosforato e poli(glicol etilênico) de massa molecular média 400 g/mol. O tempo de reação foi de 55 min e os produtos foram analisados por ressonância magnética nuclear (RMN-¹H; RMN-³¹P e RMN-¹³C) (Bezdushna et al., 2005).

Polímeros semicondutores foram preparados pela reação de conjugação de polímeros escalonados de *p*-fenileno e copolímeros alternados *via* reação de acoplamento cruzado com metais de transição (catálise de Suzuki) usando-se irradiação por MO (Nehls et al., 2004). Uma série de polímeros arílicos do tipo escalonado incorporando blocos conjugados de 1,5 e 2,6-naftileno também foi produzida a utilizando-se o mesmo tipo de fonte de energia (Nehls et al., 2005).

O poli(carbonato de trimetileno) (PTMC) é um dos polímeros mais investigados dentro da classe dos poli(carbonatos de alquilenos) devido a sua biocompatibilidade, baixa toxicidade e boas propriedades mecânicas. A síntese desse polímero ocorre por polimerização por abertura de anel do carbonato de trimetileno (TMC), usando catalisadores metálicos como estanho, alumínio e zinco. Sepulchre e colaboradores (2000) estudaram a substituição dos catalisadores metálicos por substâncias nucleofílicas (álcool, diol, água e amina) em reatores de MO e compararam seus resultados obtidos utilizando potências diferentes (Figura 28). Obteve-se maior rendimento quando se utilizou uma potência maior, sendo justificada pelo menor tempo necessário para alcançar a temperatura reacional (Figura 29).

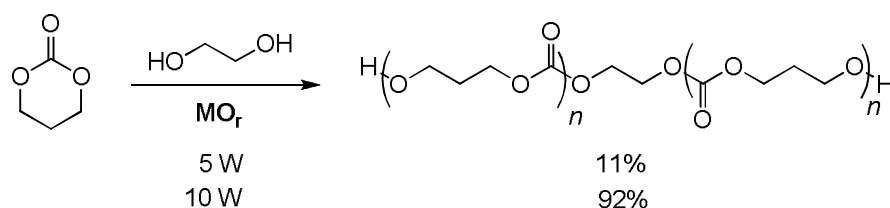


Figura 28 - Síntese do poli(carbonato de trimetileno) em glicol etilênico (EG) assistida por MO_r (Liao et al., 2007)

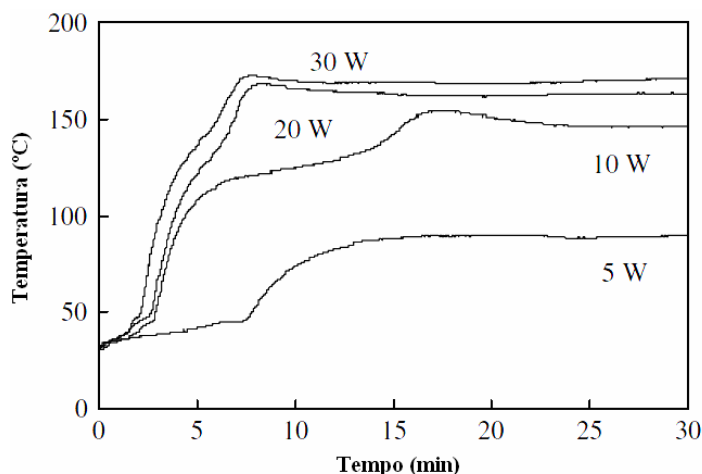


Figura 29 - Curvas temperatura *versus* tempo da reação entre a mistura TMC/EG a diferentes níveis de potência (0,1 mol% de EG, 30 min) (Liao et al., 2007)

A homopolimerização do ácido 2-hidroxi-propanóico assistida por MO foi realizada com sucesso por Zsuga e colaboradores (2003). Essa reação produziu oligômeros com massas molares na faixa de 600 a 1.000 g/mol sob aquecimento convencional, contudo, em aparelho de MO doméstico (650 W) houve uma redução do tempo reacional de 24 h para 20 min, produzindo oligômeros na mesma faixa de massa molar média (Figura 30) (Wiesbrock et al., 2004).

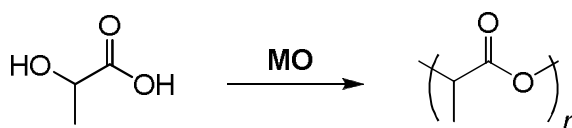


Figura 30 - Homopolimerização do ácido 2-hidroxi-propanóico assistida por MO_d (Wiesbrock et al., 2004)

A poli(ϵ -caprolactona) é um polímero com aplicações diversificadas devido ao seu caráter biocompatível e biodegradável. A síntese desse polímero foi estudada em forno de MO, utilizando um haleto de lantanídeo não tóxico, como catalisador, em ausência de solvente. Em comparação com o aquecimento convencional (17 h), a reação durou de 2 a 90 min. Foram obtidos polímeros com massa molar média na faixa de 3.000 a 16.000 g/mol (Figura 31) (Barbier-Baudry et al., 2003).

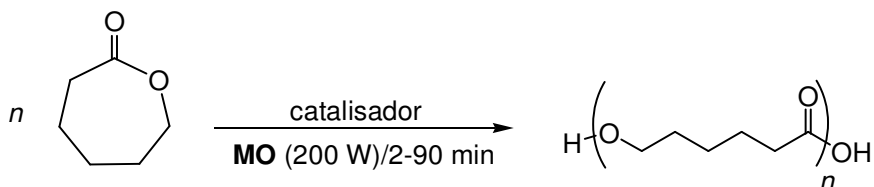


Figura 31 - Polimerização da ϵ -caprolactona assistida por MO_r (Barbier-Baudry et al., 2003)

No campo da modificação química de polímeros também já são empregados reatores de MO, como na acilação de resinas de poliestireno (Figura 32) (Flores, 2005).

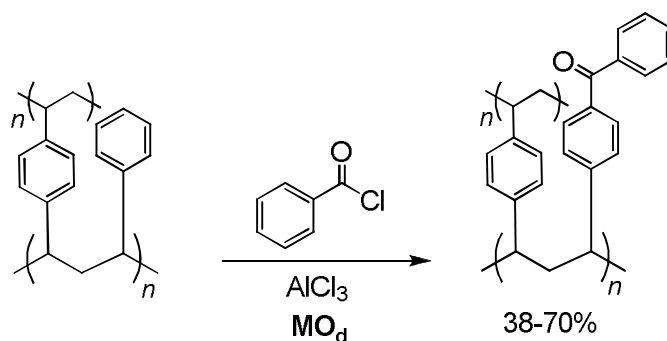


Figura 32 - Acilação do poliestireno assistida por MO_d (Flores, 2005)

Nesse estudo foram realizadas três reações empregando diferentes potências de irradiação (RMQ1, RMQ2, RMQ3), em um forno de MO doméstico modificado. A reação conduzida a uma potência média de 80 W mostrou-se a mais eficiente, com um rendimento de 59% (Tabela 6). A diferença de incorporação do grupo benzoíla poderia ser justificada pela degradação de parte dos reagentes ao longo do processo, pois pode ocorrer uma carbonização do material em potências maiores. Duas outras reações foram desenvolvidas empregando potências de 240 W (RMQ4) e 480 W (RMQ5) com menores tempos reacionais. A reação conduzida sob potência de 480 W (RMQ5) apresentou um rendimento de 70% (Flores, 2005).

Tabela 6 - Parâmetros de reações de modificação química (RMQ) do poliestireno em MO_d (Flores, 2005)

<i>Experimento</i>	<i>Potência (W)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
RMQ1 ^b	80	4	59
RMQ2 ^b	240	4	38
RMQ3 ^c	480	4	42
RMQ4 ^b	240	2	48
RMQ5 ^b	480	2	70
RMQ6 ^b	80	12	21
RMQ7 ^b	480	2	66

^aP (W) fornecida pelo fabricante.

^bPausa de 100 s a cada 20 s de irradiação.

^cPausa de 180 s a cada 20 s de irradiação.

A reação conduzida sob baixa potência (RMQ6) com tempo de exposição de 12 min, mostrou pouco eficiente (21% de rendimento). Já uma reação conduzida a 480 W (RMQ7) com agente acilante e catalisador em excesso apresentou uma eficiência semelhante às reações conduzidas com a mesma estequiometria (RMQ 5) (Flores, 2005).

Yoon e colaboradores (2005) produziram nanotubos de carbono flexíveis a partir de polímeros orgânicos irradiados por MO. As superfícies de silicone e de cristais de quartzo foram funcionalizadas com poli(1,2-bi-butil-acetileno) a 150°C por 30 min de irradiação com MO e posteriormente caracterizadas por microscopia de força atômica e raios-X (Jhaveri & Carter, 2007). Kantekin e Biyiklioğlu (2008) estudaram a complexação de sais de níquel, cobalto e cobre com polímeros de ftaloamina obtidos por polimerização assistida por MO.

A irradiação de MO também foi empregada para realizar ligações cruzadas entre macromoléculas de polietileno, empregando um peróxido orgânico (Figura 33a) (Tamboli et al., 2004), mas também para desfazer ligações cruzadas em borrachas (Figura 33b) (Scagliusi, 2007).

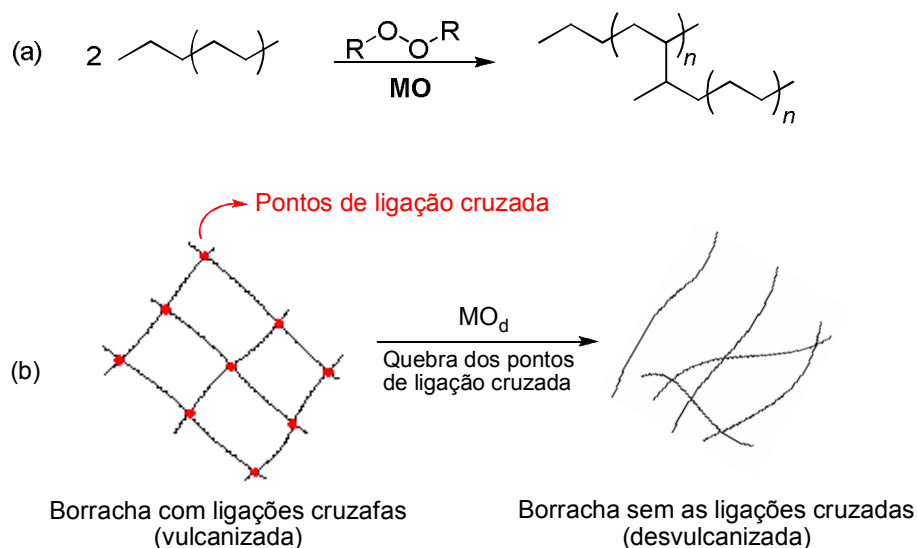


Figura 33 - Ligações cruzadas em micro-ondas: (a) formação das ligações entre polietilenos (Tamboli et al., 2004); (b) quebra das ligações na borracha vulcanizada (Scagliusi, 2007)

1.5.7. Síntese e polimerização de 2-oxazolinas-2-substituídas

A síntese da 2-fenil-2-oxazolina já foi realizada pelo método convencional por Guimarães (1995), e pelo aquecimento em forno de micro-ondas doméstico por Baltork e colaboradores (2006).

Já a polimerização da 2-fenil-2-oxazolina, em massa e em solução, foi conduzida pelo método convencional por Guimarães (1995) e pelo aquecimento em reator de micro-ondas monomodo em solução (Sinnwell & Ritter, 2004; Wiesbrock, et al., 2005).

Não foram encontrados na literatura, até o presente momento, publicações de trabalhos envolvendo a polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por irradiação de micro-ondas.

1.5.7.1. Oxazolinas

As oxazolinas estão entre os mais versáteis sistemas heterocíclicos conhecidos. Oxazolinas são compostos heterocíclicos de 5 membros derivados do 1,3-oxazol, tendo em sua estrutura química um átomo de nitrogênio, um de oxigênio e uma ligação dupla. A posição dessa ligação dupla pode variar, gerando três diferentes sistemas oxazolinicos, como mostrado na Figura 34 (Oliveira et al., 1999).

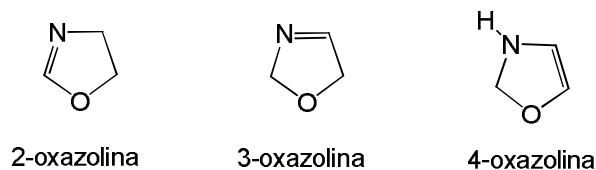


Figura 34 - Fórmulas estruturais das oxazolinas

Entre as oxazolinas, as 2-substituídas são os monômeros mais importantes. As 2-oxazolinas podem reagir com grupos do tipo ácido carboxílico, anidridos, aldeídos, epóxidos, aminas, hidróxidos dentre outros. Entretanto, apresentam baixa reatividade frente a reagentes de Grignard, hidreto de alumínio e lítio; se oxidam com trióxido de cromo, meio básico e levemente ácido. Baseado em sua atividade química, matrizes poliméricas com 2-oxazolina são largamente usadas (Guimarães, 2000).

A 2-oxazolina é conhecida desde 1884 e seu método de preparação mais simples envolve a reação entre um ácido carboxílico e um β -amino-álcool sob aquecimento e remoção de água. Pelo fato de trabalhar com altas temperaturas, essa rota sintética apresenta muitas limitações, como no caso de amino-álcoois mais voláteis ou funções químicas mais sensíveis a temperaturas elevadas. Dessa forma utiliza-se uma rota sintética que parte de nitrilas, como mostrado na Figura 35.

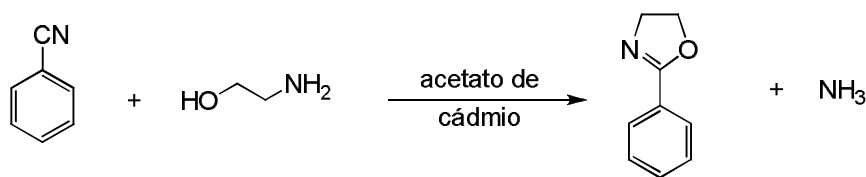


Figura 35 - Síntese da 2-fenil-2-oxazolina a partir da benzonitrila (Guimarães, 1995)

As 2-oxazolininas possuem várias aplicações comerciais, tais como: revestimento de superfícies, agentes de superfície ativa, inibidores de corrosão, anestésicos, agentes terapêuticos, agentes antiespuma, lubrificantes e condicionadores para fibras têxteis, fármacos, adesivos, sensibilizadores fotográficos, reguladores de crescimento de plantas, ingrediente na preparação de cosméticos, tintas acrílicas e plastificantes (Frump, 1971; Guimarães, 1995).

1.5.7.2. Síntese de 2-oxazolininas em forno de micro-ondas doméstico

Algumas 2-oxazolininas 2-substituídas foram obtidas com bons rendimentos por Baltork e colaboradores (2006) em um forno de micro-ondas doméstico (Figura 36).

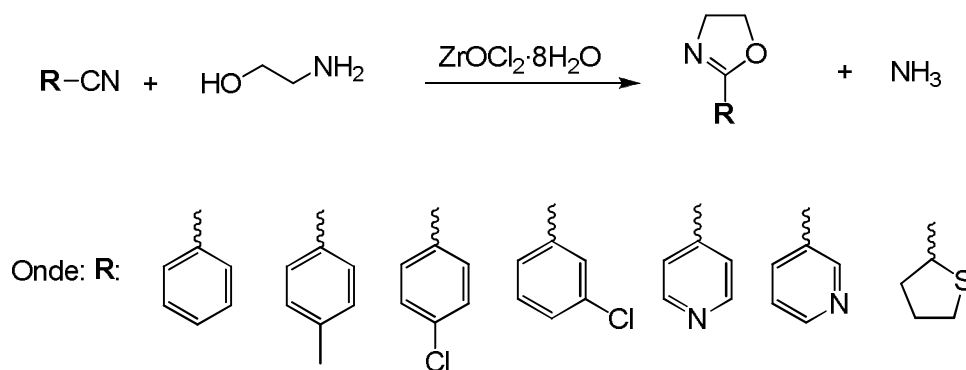


Figura 36 - Síntese de 2-oxazolininas 2-substituídas assistidas por MO_d (Baltork et al., 2006)

Essas sínteses foram feitas em um forno de MO doméstico usando como reagentes 1,0 mmol de um substrato contendo o grupo nitrila e de 4,0 a 8,0 mmol de um β-amino-álcool, sendo empregado como catalisador de 0,1 a 0,15 mmol de um sal de zircônio hidratado (ZrOCl₂·8H₂O). A mistura foi aquecida por 6 min e os rendimentos chegaram a 90% utilizando a potência máxima do forno (900 W). Também foram observados maiores valores de rendimento com o aumento da potência do forno, causado pelo chamado “efeito micro-ondas”.

1.5.7.3. Poli(2-oxazolinas)

É relatada na literatura a síntese e a caracterização de uma grande variedade de poli(2-oxazolinas) (Kempe et al., 2009). Técnicas de polimerização como polimerização catiônica, aniônica viva e radicalar possibilitam a preparação de polímeros com composição definida e distribuição de massa molecular estreita, além de permitir obter diferentes arquiteturas como: a linear, a em estrela e a produção de diferentes copolímeros grafítizados.

As poli(N-acil-etilenoiminas) são polímeros versáteis, obtidos a partir da polimerização de 2-alkil ou 2-aryl-2-oxazolinas. Os homo e copolímeros obtidos a partir de 2-oxazolinas apresentam diversas aplicações, tais como: surfactantes e hidrogéis não iônicos, polímeros reticulados e reativos, agentes compatibilizantes, adesivos, estabilizadores poliméricos, catalisadores de transferência de fase, retardantes de chama e corantes têxteis. Além disso, podem ser empregados na separação cromatográfica de misturas racêmicas ou como materiais compatíveis com biopolímeros (Guimarães, 2000).

A poli(N-benzoil-etilenoimina) é um polímero da família das polioxazolinas, podendo ser obtida através da polimerização, em massa ou em solução, da 2-fenil-2-oxazolina (Figura 37). Essa reação ocorre na presença de um iniciador, como por exemplo, o tosilato de metila, o eterado de trifluoreto de boro, o iodeto de metila, entre outros (Guimarães, 2000).

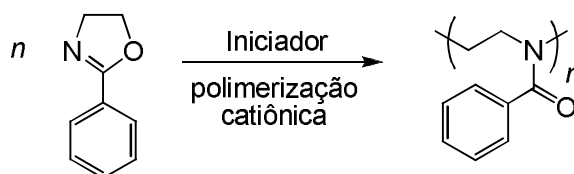
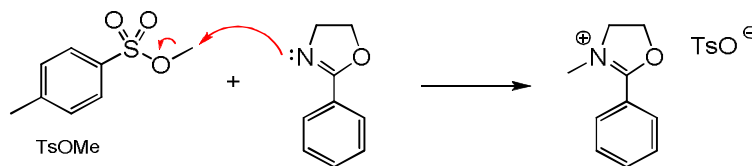


Figura 37 - Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina (Guimarães, 1995)

A polimerização catiônica das 2-oxazolinas 2-substituídas pode ser iniciada pelo tosilato de metila (TsOMe) e sua propagação se dá por abertura de anel (Figura 38).

Iniciação:



Propagação:

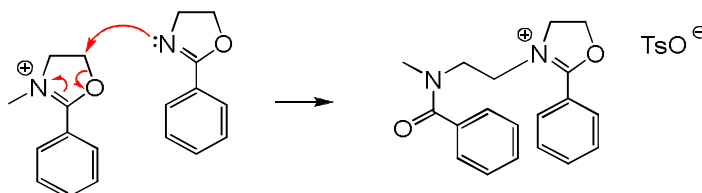


Figura 38 - Etapas da polimerização catiônica *via* abertura de anel da 2-fenil-2-oxazolina (Hitter, 2005)

Alguns pesquisadores realizaram estudos sobre as homopolimerizações, em solução, irradiadas por MO de 2-metil-2-oxazolina (Wiesbrock et al., 2005 a), 2-etil-2-oxazolina (Guerrero-Sanchez et al., 2005; Wiesbrock et al., 2005 a), 2-nonil-2-oxazolina (Hoogenboom et al., 2005; Wiesbrock et al., 2005 a), 2-fenil-2-oxazolina (Sinnwell & Ritter, 2004; Koopmans et al., 2006; Wiesbrock et al., 2005 a) (Figura 39).

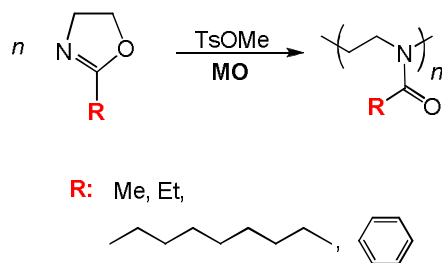


Figura 39 - Polimerização de 2-oxazolinas 2-substituídas assistidas por micro-ondas (Guerrero-Sanchez et al., 2005; Wiesbrock et al., 2005 a; Hoogenboom et al., 2005; Sinnwell & Ritter, 2004; Koopmans et al., 2006)

O efeito do solvente na polimerização por irradiação por MO da 2-etil- e 2-nonil-2-oxazolinas foram avaliadas por Guerrero-Sanchez e colaboradores (2006) e

por Hoogenboom e colaboradores (2005). A polimerização da 2-fenil-2-oxazolina assistida por MO foi realizada em recipiente fechado e aberto utilizando tosilato de metila como catalisador, acetonitrila como solvente, com uma potência de irradiação de 90 W, a 120°C e por um período que variou de 30 a 150 min. Após 90 min de irradiação foi obtida a poli(N-benzoil-etilenoimina) com um rendimento de 98%, que foi superior aos 71% de rendimento obtido pelo método convencional. Os polímeros foram caracterizados por análise espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), RMN-¹H e análise termogravimétrica (TGA) (Sinnwell & Ritter, 2004). Essa mesma polimerização irradiada por MO foi realizada por Koopmans e colaboradores (2006), que verificaram que o coeficiente de velocidade da reação em sistema fechado ($4,17 \times 10^{-2}/\text{min}$) foi superior ao do sistema aberto ($3,55 \times 10^{-2}/\text{min}$) e aos realizados em banho de óleo (sistema fechado: $1,08 \times 10^{-2}/\text{min}$ e sistema aberto: $1,11 \times 10^{-2}/\text{min}$).

Um estudo detalhado da cinética e da energia de atividade das polimerizações de 2-metil-, 2-etil-, 2-nonil- e 2-fenil-2-oxazolinias em fornos de MO foram desenvolvidos, onde se empregou diferentes temperaturas (80-200°C) e tempos reacionais. Verificou-se nesse trabalho, que as energias de ativação para as 2-metil-, 2-etil-, 2-nonil-2-oxazolinias foram muito próximas, enquanto que para a 2-fenil-2-oxazolina foi mais elevada, além disso, foi observado que a polidispersão para todos os polímeros foi bastante estreita (Wiesbrock et al., 2005).

No trabalho proposto por Hitter e Sinnwell (2005) a reação de polimerização da 2-fenil-2-oxazolina foi conduzida em solução de acetonitrila 4 M, em um reator de MO monomodo utilizando dois tipos de vasos: aberto e fechado. Em ambos, a polimerização foi bem sucedida em tempos de reação muito menores e com rendimentos muito maiores, quando comparados ao aquecimento convencional (banho de óleo) (Tabela 7). Os polímeros obtidos tiveram baixa polidispersão (1,02) e uma massa molar numérica média de 10.700 g/mol.

Tabela 7 - Taxa de velocidade de polimerização em vaso aberto e em vaso fechado em reator de MO, e em banho de óleo (Hitter, 2005)

<i>Fonte de aquecimento</i>	<i>Taxa de velocidade ($10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)</i>	
	<i>Vaso aberto</i>	<i>Vaso fechado</i>
Micro-ondas	4,17	3,55
Banho de óleo	1,08	1,11

A reação em vaso fechado ocorreu numa potência de 90 W e a 125°C. Após 90 min a conversão do monômero chegou a 98%. A polimerização conduzida em banho de óleo, no mesmo tempo, na mesma temperatura, apresentou uma conversão de 71% (Hitter, 2005).

O aquecimento por MO prevaleceu em eficiência quando comparado ao aquecimento convencional, sendo explicado pelo autor a partir do mecanismo de propagação catiônica, onde existem em solução espécies carregadas (Figura 40a) que são suscetíveis a uma maior absorção das micro-ondas e uma maior taxa de aquecimento do sistema, aumentando assim a probabilidade de choques efetivos e conseqüentemente aumentando a velocidade da reação. E por isso quanto maior for a concentração de TsOMe, maior foi o aquecimento do sistema (Figura 40b) (Hitter, 2005).

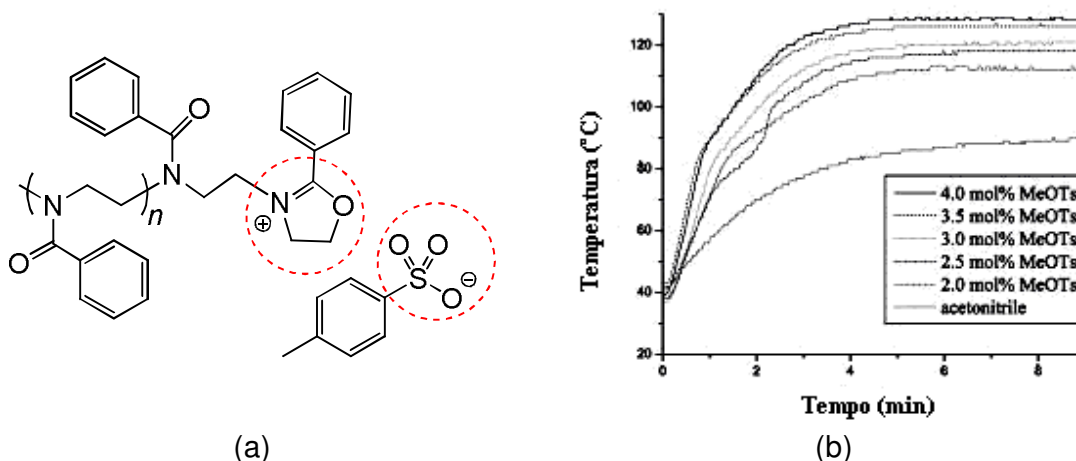


Figura 40 - (a) Polímero de oxazolina ativo; (b) curva de temperatura de polimerizações versus tempo em diferentes concentrações de tosilato de metila e irradiadas com uma potência de 60 W (Hitter, 2005)

Poli(2-oxazolin) obtidas de ácidos graxos provenientes da soja foram preparadas por Hoogenboom e Schubert (2006), bem como os copolímeros em bloco e estatísticos desses mesmos ácidos e 2-alkil-2-oxazolin (Hoogenboom et al., 2006 a). Essas copolimerizações geraram polímeros anfífilos.

Copolímeros em bloco e estatísticos de 2-etil e 2-nonil-2-oxazolin, com pequena polidispersão, foram produzidos após serem irradiados por MO, sendo

realizado o estudo cinético da reação e avaliada a relação entre a estrutura química dos monômeros e suas propriedades (Fijeten et al., 2007).

As 2-oxazolininas 2-substituídas (2-metil-, 2-etil-, 2-nonil- e 2-fenil-) foram polimerizadas entre si para dar copolímeros em bloco ao se utilizar irradiação de MO, sendo os polímeros obtidos analisados por microscopia de força atômica, calorimetria diferencial de varredura (DSC), raios-X, análise termogravimétrica (TGA), cromatografia por permeação em gel (GPC) e RMN-¹H (Wiesbrock et al., 2005 *b*; Hoogenboom et al., 2006 *c*). Esses mesmos monômeros foram copolimerizados com incorporação de 33% de cada um *via* irradiação por MO dando copolímeros tribloco anfifílicos (Hoogenboom et al., 2006 *b*). Hoogenboom e colaboradores (2007), descreveram pela primeira vez a síntese de tetra, ter e quaterblocos de poli(2-oxazolininas) obtidos por irradiação por MO.

1.5.8. Síntese da polietilenoimina linear

A polietilenoimina linear (PEIL) é um polímero cristalino, solúvel em água a quente, que é obtida através da hidrólise ácida de poli(N-acil-etilenoiminas), tendo como sub-produto um ácido carboxílico (Figura 41). Uma das suas aplicações tecnológicas é como inibidor de corrosão polimérico, devido à presença de grupos aminas secundários na cadeia polimérica, que atuam como bases Lewis e evitam a oxidação de superfícies metálicas em meio ácido (Guimarães, 1995).

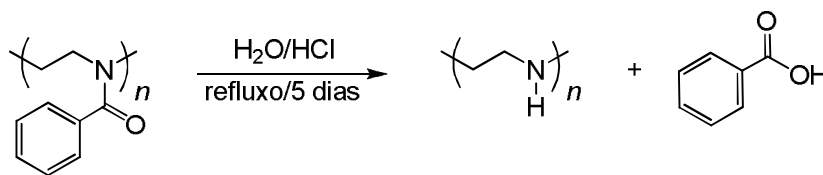


Figura 41 - Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (Guimarães, 1995)

Na literatura não existem relatos para a obtenção desse polímero assistida por irradiação de micro-ondas.

2. OBJETIVO

2.1. Justificativa

O estudo das reações químicas assistidas por micro-ondas vem despertando atualmente um crescente interesse científico. Essa nova técnica tem se mostrado como uma eficiente ferramenta na síntese orgânica, pois em geral, verifica-se que as reações ocorrem em um menor tempo reacional e, em alguns casos, com um aumento do rendimento dos produtos, quando comparado ao método convencional que emprega o aquecimento térmico (Caddick, 1995; Galema, 1997; Loupy et al., 1998; 1999; Varma, 1999; Lidström et al., 2001; Perreux & Loupy, 2001; Kappe et al., 2009).

As polimerizações, na maioria das vezes, visam à obtenção de materiais com aplicações tecnológicas. Esse tipo de reação também pode ser realizado empregando a irradiação de MO como fonte de energia, apresentando as mesmas vantagens que as reações das moléculas de baixa massa molecular que utilizam essa mesma técnica. Entretanto, ainda existem poucos estudos relatados na literatura sobre a aplicação da irradiação de MO em polimerizações.

As 2-oxazolinãs estão entre os mais versáteis sistemas heterocíclicos conhecidos. Podem ser utilizadas como substratos ou intermediários em sínteses orgânicas, ou ainda como *monômeros* e *comonômeros* na preparação de alguns *polímeros* (Seeliger et al., 1966). Em geral são obtidas por aquecimento convencional, entretanto nos últimos anos também tem sido produzidas por reações assistidas por micro-ondas (Baltork et al., 2006).

As *poli(N-acil-etilenoiminas)* e, principalmente seu derivado por modificação química, a *polietilenoimina*, possuem várias aplicações tecnológicas e industriais. Portanto, existe um grande interesse em realizar estudos que procurem otimizar os processos de obtenção desses polímeros.

Existe uma variedade de trabalhos sobre polimerizações com 2-oxazolina 2-substituídas, a maioria desses estudos concentra-se na polimerização pelo aquecimento convencional, seja em massa ou em solução. Já para o uso de MO doméstico existem poucos trabalhos que relatem a polimerização da 2-fenil-2-

oxazolina, mas somente em solução. Não existem, na literatura, estudos sobre a polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por micro-ondas, sendo em forno de MO doméstico ou em reator.

2.2. Objetivo

O principal objetivo dessa Dissertação de Mestrado foi sintetizar a 2-fenil-2-oxazolina e realizar a sua polimerização em massa para obtenção da poli(N-benzoil-etilenoimina) empregando o método convencional e a irradiação por micro-ondas.

2.3. Metodologia

A metodologia adotada nesta Dissertação de Mestrado seguiu as seguintes etapas:

- Determinar a potência média de cada nível do forno de micro-ondas doméstico e verificar a reprodutibilidade do aquecimento no mesmo.
- Reação química para a obtenção da 2-fenil-2-oxazolina pelo aquecimento convencional e pela irradiação por micro-ondas, em vaso aberto, com forno de micro-ondas doméstico e reator de micro-ondas monomodo.
- Polimerização em massa, da 2-fenil-2-oxazolina pelo aquecimento convencional e pela irradiação por micro-ondas, em vaso aberto e fechado, com forno de micro-ondas doméstico e reator monomodo, para obtenção da poli(N-benzoil-etilenoimina), utilizando como iniciadores o eterado de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e o iodeto de metila (MeI).

- Polimerização em solução, da 2-fenil-2-oxazolina pela irradiação por micro-ondas, em vaso fechado, com reator monomodo, para obtenção da poli(N-benzoil-etilenoimina), utilizando como iniciadores o eterado de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e o iodeto de metila (MeI).
- Caracterização das 2-fenil-2-oxazolina e da poli(N-benzoil-etilenoimina) por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de núcleo de hidrogênio (RMN- ^1H).
- Obtenção da polietilenoimina linear através da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina), pelo aquecimento convencional e pela irradiação por micro-ondas, em vaso fechado, com reator de micro-ondas monomodo, estudando qualitativamente a viabilidade desta modificação química assistida por micro-ondas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir:

- Acetato de cádmio di-hidratado - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Ácido clorídrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Benzonitrila - procedência: Riedel-de Haën, grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Cloreto de benzoíla - procedência: Merck do Brasil S. A.; grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Clorofórmio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Diclorometano - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Etanolamina - procedência: Reagen - Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Éter etílico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Eterato de trifluoreto de boro (45% de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) - procedência: BDH Chemicals Ltd., grau de pureza: reagente geral, usado como recebido.
- Hidróxido de potássio em lentilhas – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Hidróxido de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Iodeto de metila - procedência: Grupo Química Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Nitrogênio - procedência: White Martins S. A., grau de pureza: R (99,8%), seco em coluna de 250 mm contendo sílica-gel com indicador.

- Sílica Gel TLC plates W/UV254, aluminum backed 200 μ m, 20x20 cm, 25/pk : procedência: Sorbent Technologies, usado como recebido.

3.2. Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usadas em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Agitador de bancada, modelo Te-420, velocidade: 200 rpm.
- Balança Acculab, modelo V-400, precisão de 100 mg.
- Balança analítica Mettler Toledo, modelo AB 204-S.
- Balança analítica Mettler Toledo, modelo AG 204.
- Balança Marte, modelo AS2000C.
- Bomba de alto vácuo ILMLabor, Veb Labortechnik, modelo 2DS8 conectada a sistema para alto vácuo (manifold).
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo *Spectrum One*.
- Espectrofotômetro de ressonância magnética nuclear Varian VNMRS 500MHz¹.
- Estufa Biomatic, modelo 305.
- Estufa para esterilização e secagem Icamo, modelo 0.
- Forno de micro-ondas Samsung Modelo MW5555f-120 V, frequência 60 Hz e potência 1,2 kW.
- Misturador magnético com aquecimento Original Labinco, modelo L82.
- Misturador magnético Original IKA, modelo RH-KT C.
- Reator de micro-ondas Discover CEM, potência 300 W^{1,2}.
- Sistema para circulação de água de refrigeração Fluxo Tecnologia, com capacidade para 35 L.
- Transformador variador de voltagem (tipo Variac) STP, modelo ATV-215M.

O autor agradece as seguintes instituições que permitiram a utilização de seus equipamentos durante a realização dessa Dissertação de Mestrado:

¹ Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF), Rio de Janeiro/RJ

² Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro/RJ

3.3. Procedimentos

3.3.1. Teste para a determinação da potência de cada nível do forno de micro-ondas doméstico

Segundo Barboza e colaboradores (2001), pode-se medir o valor médio de potência para cada nível de aquecimento de um forno de MO doméstico, com base na diferença de temperatura e no tempo de aquecimento.

Nesse trabalho realizou-se o cálculo da potência para cada um dos 10 níveis de aquecimento do forno de MO doméstico da marca *Samsung*, modelo MW5555f-120V (Figura 42). Para isso utilizou-se cerca de 50 mL de água destilada e deionizada, que foram adicionados a um Béquer de 100 mL. Mediu-se a temperatura do sistema, que em seguida foi aquecido em um forno de MO doméstico por 1 min, no nível de potência 1. Após o aquecimento, o Béquer foi retirado do aparelho e teve a sua temperatura medida novamente. Ao término, repetiu-se o experimento para os 10 níveis de potência do aparelho, sendo cada medida feita em triplicata.

O mesmo procedimento foi realizado empregando-se os volumes de 250 mL e 1000 mL de água.



Figura 42 - Forno de micro-ondas doméstico da marca *Samsung* – modelo MW5555f-120V

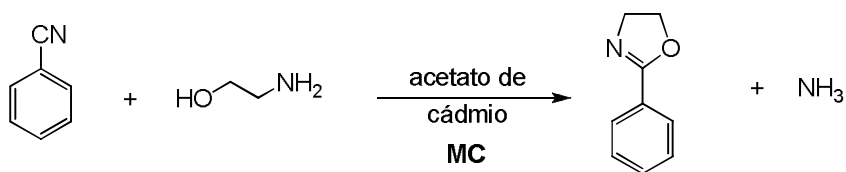
3.3.2. Teste para avaliação da reprodutibilidade de aquecimento em um forno de micro-ondas doméstico

Para avaliar a reprodutibilidade do aquecimento em um forno de MO doméstico, pode-se utilizar um procedimento similar ao do cálculo da potência, medindo a temperatura antes e após o aquecimento, no nível máximo de potência do aparelho (Barboza et al., 2001).

Nesse trabalho testou-se a reprodutibilidade do aquecimento no forno de micro-onda doméstico da marca *Samgsung*, modelo MW5555f-120V (Figura 42), adicionando cerca de 100 mL de água destilada e deionizada a um Béquer de 250 mL e medindo-se a temperatura do sistema antes e após o aquecimento em um forno de MO doméstico por 10 s no nível de potência máxima. Após o aquecimento o Béquer foi retirado do aparelho e teve a sua temperatura medida novamente. O experimento foi repetido 16 vezes aumentando-se o tempo de cada ensaio em 10 s, até o tempo máximo de 160 s. Cada medida foi realizada em triplicata.

O mesmo procedimento foi realizado empregando-se o volume de 200 mL de água em um Béquer de 500 mL.

3.3.3. Síntese da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional



A 2-fenil-2-oxazolina foi sintetizada através da reação entre a benzonitrila e a etanolamina (em excesso), catalisada por acetato de cádmio pelo aquecimento convencional (Dias et al., 2008, Guimarães, 1995).

Em um balão de fundo redondo tritubulado de 250 mL foram adicionados 51,00 mL (0,50 mol) de benzonitrila, 72,60 mL (1,20 mol) de etanolamina e 8,44 g (36,60 mmol) de acetato de cádmio, sendo o sistema mantido sob agitação

magnética e a temperatura ambiente por 30 min. Ao término desse período, acoplou-se ao balão um termômetro, um condensador de refluxo e um banho termostático. O sistema foi aquecido em banho de óleo de silicone a uma temperatura constante de 120°C por 25 h (Figura 43). Após a reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. O produto foi purificado por duas destilações fracionadas sucessivas à pressão reduzida. O destilado final foi transferido para um balão de 250 mL, onde foram adicionadas algumas lentilhas de KOH, sendo mantido sob agitação a 50°C por 5 h. Após esse período, o produto foi filtrado em um funil analítico com papel pregueado e o filtrado foi redestilado (destilação simples) a pressão reduzida na presença de 1% (m/m) de cloreto de benzoíla.

As condições empregadas na síntese da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional são mostradas na Tabela 8.

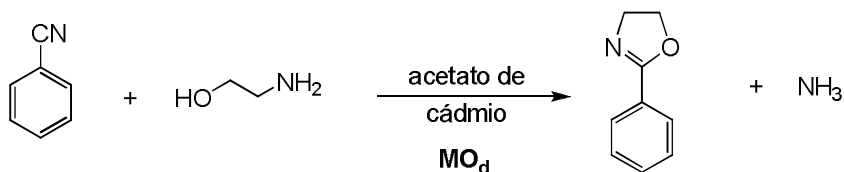
Tabela 8 - Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolina empregando aquecimento convencional

<i>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional</i>	
Benzonitrila (mL)	51,00
Etanolamina (mL)	72,60
Catalisador (g)	8,44
Temperatura reacional (°C)	120
Tempo reacional (h)	25
Rendimento da reação (%)	40



Figura 45 - Sistema empregado na síntese da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional

3.3.4. Síntese da 2-fenil-2-oxazolina realizada em micro-ondas doméstico



A 2-fenil-2-oxazolina pode ser sintetizada através da reação entre a benzonitrila e a etanolamina (em excesso), catalisada por um sal de zircônio pelo aquecimento assistido por micro-ondas (Baltork et al., 2006). No experimento realizado adaptou-se o método por aquecimento convencional utilizado por Guimarães (1995) e a reação assistida por micro-ondas aplicada por Baltok e colaboradores (2006).

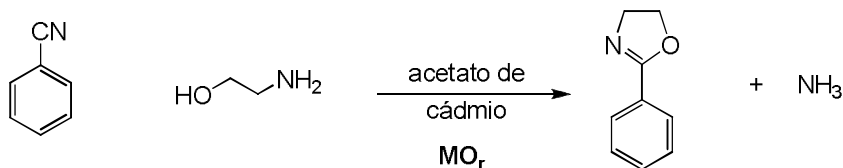
Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 1,00 mL (9,80 mmol) de benzonitrila, 1,50 mL (23,80 mmol) de etanolamina e 0,20 g (0,87 mmol) de acetato de cádmio, sendo o sistema mantido sob agitação magnética e a temperatura ambiente por 30 min. Ao término desse período, retirou-se o agitador magnético e colocou-se o balão em um Béquer de 250 mL. O sistema foi aquecido em MO doméstico por 6 min, em 18 intervalos de 20 s, no nível 10 do aparelho. Ao término do aquecimento, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente sendo o produto solubilizado em triclorometano e purificado em coluna de sílica gel.

As condições empregadas na síntese da 2-fenil-2-oxazolina em um forno de MO doméstico são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolina empregando forno de micro-ondas doméstico

<i>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina em micro-ondas doméstico</i>	
Benzonitrila (mL)	1,00
Etanolamina (mL)	1,50
Acetato de cádmio (g)	0,20
Potência do forno (W)	> 727
Tempo reacional (min)	6
Rendimento da reação (%)	70

3.3.5. Síntese da 2-fenil-2-oxazolina realizada em reator de micro-ondas monomodo empregando vaso aberto (VA)



Para realizar a síntese em reator de micro-ondas monomodo, nosse trabalho utilizou o mesmo procedimento utilizado na reação assistida por MO doméstico.

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 3,00 mL (29,38 mmol) de benzonitrila, 4,30 mL (71,32 mmol) de etanolamina e 0,60 g (2,60 mmol) de acetato de cádmio, sendo o sistema mantido sob agitação magnética e a temperatura ambiente por 30 min. Ao término desse período, colocou-se o balão no reator de MO (Figura 45) e programou-se para o método de potência variável (“*standard*”), sendo escolhida a temperatura de 120°C, que foi medida através de sensor de infravermelho, o nível médio de agitação e o tempo reacional de 6 e 15 min. Ao término da reação, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida o produto foi solubilizado em triclorometano e purificado por coluna de sílica gel. Após a síntese foram extraídos do MO CEM os dados gráficos referentes às variações de temperatura e potência durante o experimento.

As condições empregadas na síntese da 2-fenil-2-oxazolina em reator de MO são mostradas na Tabela 10 e nos gráficos da Figura 44, que relacionam o tempo (s) com os parâmetros temperatura (°C) e potência (W).

Tabela 10 - Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolina empregando reator de micro-ondas monomodo, em vaso aberto

<i>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo (VA)</i>		
Tempos (min)	6	15
Benzonitrila (mL)	3,00	3,00
Etanolamina (mL)	4,30	4,30
Catalisador (g)	0,60	0,60
Temperatura reacional (°C)	120	120
Rendimento da reação (%)	15	18

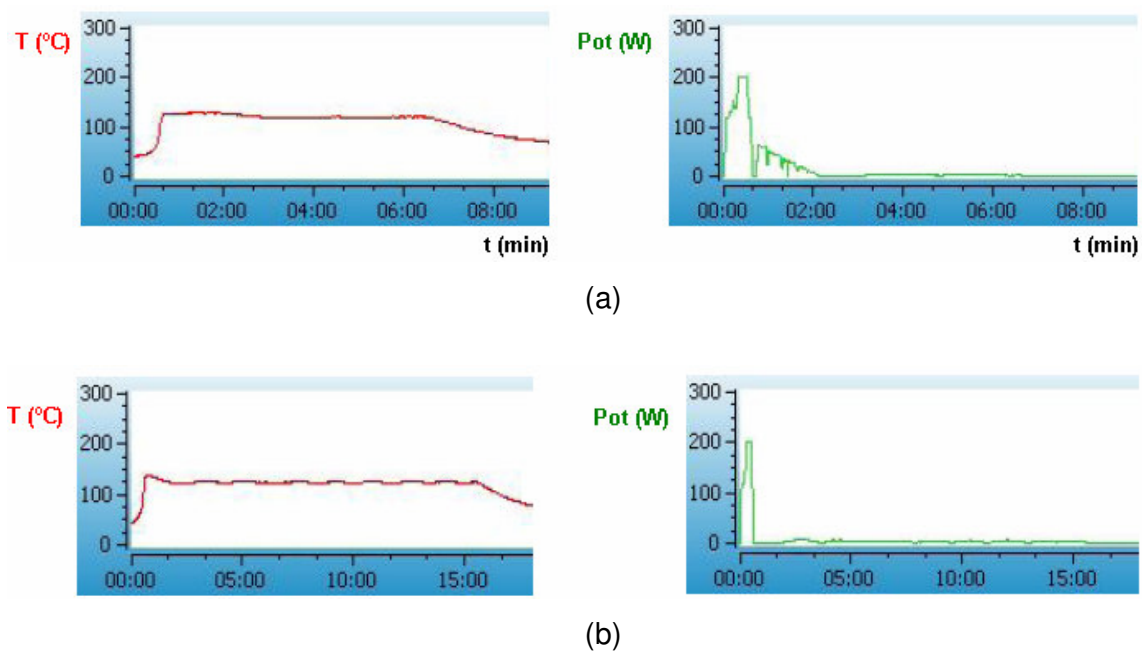


Figura 44 - Parâmetros de temperatura e potência da síntese da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo, em vaso aberto: (a) 6 min; (b) 15 min

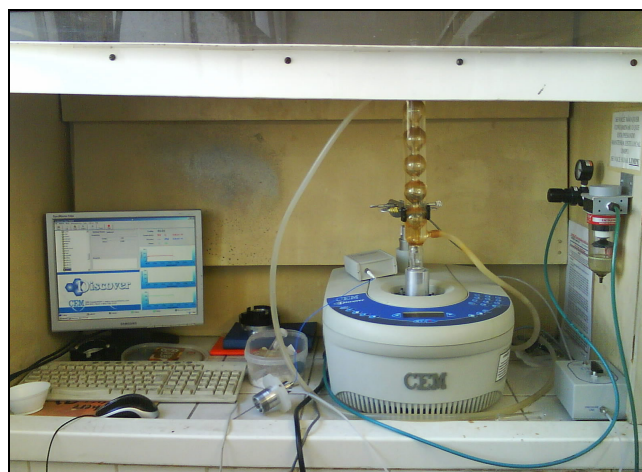


Figura 45 - Reator de micro-ondas monomodo Dicover CEM (VA)

3.3.6. Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional



A polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina é uma síntese bastante conhecida, sendo realizada em massa, apenas na presença do monômero e do iniciador para polimerização catiônica (Dias et al., 2008, Guimarães, 1995).

Em um tubo de vidro (sistema para polimerização) foram adicionados 10,00 mL (76,00 mmol) de 2-fenil-2-oxazolina e alguns μL do iniciador na razão molar 250 entre eles. Utilizaram-se como iniciadores o eterado de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e o iodeto de metila (MeI). Os sistemas foram deaerados com nitrogênio seco, selados e as polimerizações realizadas a 130°C por 48 h (Figura 46), sendo o controle de temperatura feito através do banho. Ao término da polimerização o produto foi solubilizado em 30 mL de clorofórmio e precipitado em excesso de éter etílico sucessivas vezes. A poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida foi filtrada e seca em estufa a 50°C .



Figura 46 - Sistema para a polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina pelo aquecimento convencional

As condições empregadas na síntese da poli(N-benzoil-etilenoimina) pelo aquecimento convencional são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina empregando aquecimento convencional

<i>Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional</i>	
2-Fenil-2-oxazolina (mL)	10,00
Iniciador (μL)	40,00
Temperatura reacional ($^{\circ}\text{C}$)	130
Tempo reacional (h)	48
Rendimento da reação (%)	92-95

3.3.7. Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina realizada em reator de micro-ondas monomodo



3.3.7.1. Reação em vaso fechado

A polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por irradiação de MO foi realizada empregando os mesmos parâmetros e iniciadores aplicados à síntese pelo aquecimento convencional. Nesta etapa foi realizado um estudo dos parâmetros para esta polimerização em reator monomodo, pois até o momento, não foram encontrados trabalhos publicados a respeito desta síntese.

Para a polimerização em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado, foi adicionado em um tubo de vidro de 15 mL, 1,00 mL (0,76 mmol) de 2-fenil-2-oxazolina e alguns μL do iniciador na razão molar 250 entre eles. Foram usados como iniciadores o eterado de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e o iodeto de metila (MeI). O sistema foi deaerado com nitrogênio seco, selado e colocado no reator de MO programado para o método de potência variável (“*standard*”), sendo

escolhida a temperatura de 130°C, que foi medida através de sensor de infravermelho, usou-se o nível médio de agitação e os tempos reacionais de 5, 10, 15 e 20 min. Os rendimentos qualitativos das reações foram acompanhados por cromatografia de camada fina. Ao término da polimerização o produto foi solubilizado em 5 ml de clorofórmio e precipitado em excesso de éter etílico sucessivas vezes. A poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida foi filtrada e seca em estufa a 50°C. Após a síntese foram extraídos do MO CEM os dados gráficos referentes às variações de temperatura, pressão e potência durante o experimento.

As condições empregadas na síntese da poli(N-benzoil-etilenoimina) assistida por reator de MO, em vaso fechado (VF) são mostradas na Tabela 12 e nos gráficos das Figuras do Anexo C, que relacionam o tempo (s) com os parâmetros temperatura (°C), pressão (psi) e potência (W).

Tabela 12 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo em vaso fechado a 130 °C

<i>Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo (VF)</i>	
2-Fenil-2-oxazolina (mL)	1,00
Iniciador (µL)	4,00
Temperatura reacional (°C)	130
Tempo reacional (min)	5, 10, 15 e 20
Rendimento da reação (%)	55-83

3.3.7.2. Reação em vaso aberto

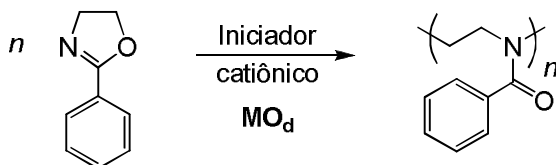
O procedimento para a polimerização catiônica da 2-fenil-2-oxazolina em vaso aberto (VA) foi o mesmo empregado para a reação em vaso fechado, para os tempos de 10 e 15 min, sendo somente diferente quanto ao tipo de vaso reacional usado e quanto a não empregar atmosfera inerte.

As condições empregadas na síntese da poli(N-benzoil-etilenoimina) assistida por MO doméstico são mostradas na Tabela 13 e nos gráficos das Figuras do Anexo C, que relacionam o tempo (s) com os parâmetros temperatura (°C), pressão (psi) e potência (W).

Tabela 13 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo, em vaso aberto a 130°C

<i>Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo (VA)</i>	
2-Fenil-2-oxazolina (mL)	1,00
Iniciador (µL)	8,00
Temperatura reacional (°C)	130
Tempo reacional (min)	10 e 15
Rendimento da reação (%)	55-83

3.3.8. Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina realizada em micro-ondas doméstico



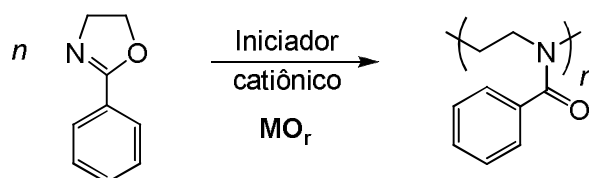
O procedimento para a polimerização catiônica da 2-fenil-2-oxazolina em MO doméstico foi o mesmo empregado para a reação em reator de MO vaso aberto. O sistema foi aquecido por um tempo reacional total de 10 min, em intervalos de 1 min e no menor nível de potência do forno de MO_d (nível 1).

As condições empregadas na síntese da poli(N-benzoil-etilenoimina) assistida por MO doméstico são mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições reacionais da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina em forno de micro-ondas doméstico

<i>Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina por aquecimento em forno de micro-ondas doméstico</i>	
2-Fenil-2-oxazolina (mL)	1,00
Iniciador (µL)	8,00
Potencia (W)	~96
Tempo reacional (min)	10
Rendimento da reação (%)	80-84

3.3.9. Polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina realizada em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado (VF)



Existe na literatura um relato sobre a polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina em reator de MO monomodo, usando acetonitrila como solvente e o tosilato de metila como iniciador (Baltork et al., 2006). Logo, partindo dessa metodologia, foi realizada uma adaptação, trocando-se os iniciadores por $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ e MeI.

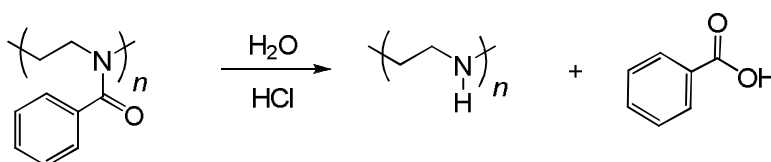
Para a polimerização em solução, em um balão de 25 mL foram adicionados 7,90 mL (60,0 mmol) de 2-fenil-2-oxazolina, 7,10 mL de acetonitrila e alguns μL do iniciador (razão molar entre o monômero e o iniciador: 250), formando uma solução 4 mol/L. Foram usados como iniciadores o eterado de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e o iodeto de metila (MeI). Em um tubo foi colocado 2,5 mL de solução, sendo o sistema deaerado com nitrogênio seco, selado e colocado no reator de MO programado para o método de potência variável (“*standard*”), sendo escolhida a temperatura de 130°C , que foi medida através de sensor de infravermelho, o nível médio de agitação e o tempo reacional de 10 e 30 min. Ao término da polimerização o produto foi solubilizado em 5 mL de metanol e precipitado em excesso de éter etílico sucessivas vezes. Após a síntese foram extraídos do MO CEM os dados gráficos referentes às variações de temperatura, pressão e potência durante o experimento.

As condições empregadas na síntese da poli(N-benzoil-etilenoimina) assistida por reator de MO, em vaso fechado (VF) são mostradas na Tabela 15 e nos gráficos das Figuras do Anexo C, que relacionam o tempo (s) com os parâmetros temperatura ($^\circ\text{C}$), pressão (psi) e potência (W).

Tabela 15 - Condições reacionais da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolína em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado a 130°C

<i>Polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolína por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo (VF)</i>	
Solução de 2-fenil-2-oxazolína/acetoneitrila 4 mol/L (mL)	2,50
Iniciador (µL)	4,00
Temperatura reacional (°C)	130
Tempo reacional (min)	15 e 30
Rendimento da reação (%)	0

3.3.10. Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) pelo método convencional



A modificação química, pelo aquecimento convencional, da poli(N-benzoil-etilenoimina) através de sua hidrólise ácida, é bem conhecida na literatura e utiliza um sistema de refluxo com o polímero e uma solução aquosa de HCl 25% (Dias et al., 2008 Guimarães, 1995).

Em um balão de fundo redondo tritubulado de 50 mL, sob agitação magnética, foram adicionados 30,00 mL de uma solução aquosa de HCl 25% (m/m) e 2,00 g de poli(N-benzoil-etilenoimina). Acoplou-se ao balão um termômetro, um condensador de refluxo e um banho termostático. O sistema foi refluxado em banho de óleo de silicone por 5 dias (Figura 47). Após este período, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. A solução resultante foi neutralizada com solução aquosa de NaOH a 30% (m/v). O sólido obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo então seco em estufa a 50°C.

Até o momento não existem trabalhos publicados a respeito da modificação química da poli(N-benzoil-etilenoimina), através de sua hidrólise ácida, assistida por irradiação de micro-ondas. Para analisar a viabilidade desta reação em MO, foi empregada a mesma metodologia utilizada para o aquecimento convencional.

Em um tubo de vidro de 15 mL, sob agitação magnética por 10 min, foram adicionados 8,00 mL de uma solução aquosa de HCl a 25% (m/m) e 500,00 mg de poli(N-benzoil-etilenoimina). O sistema foi selado e colocado no reator de MO programado para o método de potência variável (*Standard*), sendo escolhida a temperatura de 100°C, que foi medida através de sensor de infravermelho, o nível médio de agitação e o tempo reacional de 10 min (Figura 48). Após a reação, o produto foi filtrado a vácuo e o sólido obtido foi analisado por FTIR e RMN-H¹. A solução resultante foi neutralizada com solução aquosa de NaOH a 30% (m/v). Após a modificação foram extraídos do MO CEM os dados gráficos referentes às variações de temperatura, pressão e potência durante o experimento.

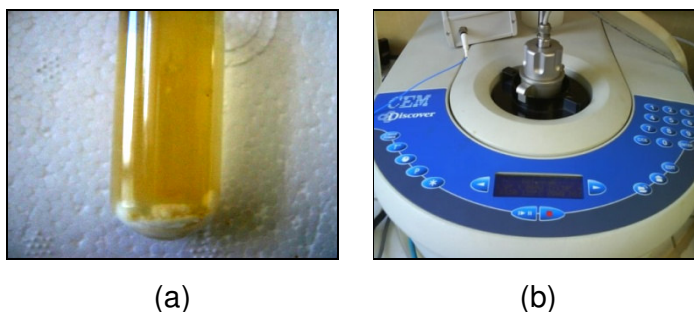


Figura 50 - Sistema para a hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) para o reator monomodo, vaso fechado: (a) tubo (b) sistema tubo e reator

As condições empregadas na síntese da polietilenoimina linear assistida por reator de MO, em vaso fechado (VF) são mostradas na Tabela 17 e nos gráficos das Figuras do Anexo C, que relacionam o tempo (s) com os parâmetros temperatura (°C), pressão (psi) e potência (W).

Tabela 17 - Condições reacionais na hidrólise ácida, em vaso fechado, da poli(N-benzoiletilenoimina) em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado a 100 °C

<i>Hidrólise ácida da poli(N-benzoiletilenoimina) por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado</i>	
Masa da poli(N-benzoiletilenoimina) (mg)	500,00
Solução aquosa de HCl 25% (mL)	8,00
Temperatura reacional (°C)	100
Potencia (W)	16 -48
Tempo reacional (min)	10, 15 e 20
Rendimento da reação (%)	*

* Foi realizado apenas um estudo qualitativo que visou analisar a presença de ácido benzóico após a reação, e atestar a viabilidade desta reação em reator de micro-ondas monomodo (VF).

3.3.12. Caracterização do monômero, dos polímeros e do ácido benzóico

3.3.12.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. O princípio fundamental do método é baseado na variação da quantidade de energia, detectado pelo aparelho quando essa passa por uma amostra, cobrindo a faixa de número de ondas de 400 a 4.000 cm^{-1} .

Embora o espectro de absorção no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura molecular. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção de informações estruturais úteis. Quando as radiações de infravermelho atingem a amostra, ocorrem movimentos vibracionais e rotacionais em determinada porção da estrutura molecular. Esses movimentos fazem com que absorvam energia e a queda na quantidade de energia transmitida gera uma curva, representada pela percentagem de transmitância (%T) *versus* número de onda (cm^{-1}). Assim, cada declínio da transmitância em dado número de onda representa as vibrações de determinado grupamento molecular (Silverstein, 2007).

Todos os produtos obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Perkin Elmer *Spectrum One*. As amostras, todas sólidas, foram maceradas e misturadas com brometo de potássio espectrofotométrico padrão anidro. A mistura sólida foi prensada e, as pastilhas, imediatamente analisadas no equipamento. As massas de KBr empregadas na confecção das pastilhas (1,3 mg), assim como a pressão exercida (10^5 Pa), foram constantes em todas as análises.

- Tipo de análise: pastilha de KBr.
- Resolução: $4,0\text{ cm}^{-1}$.
- Acumulação: 4.
- Tipo de feixe: normal.
- Detector: Mir TGS.

Os espectros de FTIR dos monômeros e polímeros são mostrados no Anexo A.

3.3.12.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente uma outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências (Rf) em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades, sendo através dos núcleos de hidrogênio e carbono-13 (Silverstein et al., 2007).

Foram realizadas análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de núcleo de hidrogênio para o monômero e os polímeros. Os espectros de RMN- ^1H são mostrados no Anexo B. As condições de análise foram as seguintes:

Núcleo ^1H :

- Solvente: clorofórmio deuterado (CDCl_3)
- Frequência de observação do núcleo: 299,9 MHz
- Faixa espectral: 13,861
- Intervalo entre os pulsos: sem intervalo
- Pulso aplicado: 45°

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será discutido inicialmente os testes aplicados para avaliar a potência média de cada nível de aquecimento do aparelho de MO doméstico e a sua reprodutibilidade de aquecimento. A seguir será apresentado a discussão dos resultados da síntese da 2-fenil-2-oxazolina e da sua polimerização pelo método convencional, irradiação por forno de micro-ondas doméstico e irradiação por reator de micro-ondas monomodo.

4.1. Testes no micro-ondas doméstico Samsung, modelo MW5555f-120V

4.1.1. Determinação da potência média de cada nível de aquecimento do micro-ondas doméstico

Segundo Barboza (2001), pode-se medir a potência média de cada nível de um MO doméstico através do cálculo indireto da elevação da temperatura da água, pelo tempo pré-estabelecido.

Para medir as potências médias de cada nível do MO doméstico utilizado em nossas reações, uma determinada quantidade de água destilada foi adicionada a um Béquer de volume apropriado e deixada em repouso por 2 min, sendo sua temperatura medida com um termômetro. O sistema foi então aquecido no forno de MO doméstico, sendo a temperatura do sistema medida com um termômetro ao término do aquecimento, após breve agitação. Os tempos de aquecimentos empregados foram de 1 min, para 50 mL e 250 mL de água e de 2 min para 1000 mL. Este procedimento foi realizado para cada nível de aquecimento do forno (1 a 10) e sempre em triplicata.

A partir do aquecimento do volume de 1000 mL de água destilada por 2 min em um forno de MO doméstico, foram retiradas as temperaturas inicial e final para calcular a quantidade de calor sensível utilizada para aquecer a água. A partir da quantidade de calor sensível, calcula-se a potência média do aparelho,

considerando que todo o aquecimento provém da energia fornecida pela radiação de MO.

$$Q = \frac{m}{M} \cdot C \cdot \Delta T \quad \text{e} \quad Pot = \frac{Q}{t}$$

Q = quantidade de calor sensível

Pot = potência

M = massa de água

t = tempo

C = capacidade calorífica

ΔT = variação de temperatura

M = massa molar

As Tabelas de 18 a 20 mostram os valores das potências calculadas para os 10 níveis do MO doméstico em diferentes condições de ensaio.

Tabela 18 - Ensaios para o cálculo da potência média de cada nível do micro-ondas doméstico com o volume de água igual a 50 mL e tempo de 1 min

Nível do micro-ondas	Temperatura da água após aquecimento no micro-ondas (°C)				ΔT (°C)	Potência calculada (W)	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média dos ensaios			
1	39	39	38	38,67	4,67	16,2668	16
2	45	47	46	46,00	12,00	41,7990	42
3	61	61	56	59,34	25,34	88,2656	88
4	71	67	67	68,34	34,34	119,6149	120
5	81	77	71	78,34	44,34	154,4474	155
6	82	80	89	83,67	49,67	173,0132	173
7	92	94	95	93,67	59,67	207,8457	208
8	95	98	97	96,67	62,67	218,2954	218
9	98	98	97	97,67	63,67	221,7787	222

$T_{inicial} = 34^{\circ}\text{C}$ (307 K); $V_{\text{água}} = 50 \text{ mL}$; $t_{\text{aquecimento}} = 1 \text{ min}$; $C_{\text{água}} = 75,3 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $m_{\text{água}} = 50 \text{ g}$; $M_{\text{água}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tabela 19 - Ensaios para o cálculo da potência média de cada nível do micro-ondas doméstico com o volume de água igual a 250 mL e tempo de 1 min

Nível do micro-ondas	Temperatura da água após aquecimento no micro-ondas (°C)				ΔT (K)	Potência calculada (W)	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média dos ensaios			
1	32	32	32	32,00	2,00	34,8325	35
2	38	38	39	38,34	8,34	145,2514	145
3	40	41	40	40,34	10,34	180,0839	180
4	44	43,5	43	43,50	13,50	235,1192	235
5	46	48	47	47,00	17,00	296,0760	296
6	53	52	52	52,34	22,34	389,0787	389
7	55	55	55	55,00	25,00	435,4059	435
8	57	58	57	57,34	27,34	476,1599	476
9	60	60	59	59,67	29,67	516,6817	517
10	62	61	59	60,67	30,67	534,0979	534

$T_{inicial} = 34^{\circ}\text{C}$ (307 K); $V_{\text{água}} = 250 \text{ mL}$; $t_{\text{aquecimento}} = 1 \text{ min}$; $C_{\text{água}} = 75,3 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $m_{\text{água}} = 250 \text{ g}$; $M_{\text{água}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tabela 20 - Ensaios para o cálculo da potência média de cada nível do micro-ondas doméstico com o volume de água igual a 1000 mL e tempo de 2 min

Nível do micro-ondas	Temperatura da água após aquecimento no micro-ondas (°C)				ΔT (K)	Potência calculada (W)	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média dos ensaios			
1	34	34,5	34	34,17	2,17	75,4704	76
2	37	38	36	37,00	5,00	174,1624	174
3	38	38	38,5	38,17	6,17	214,8002	215
4	40	41	39,5	40,17	8,17	284,4652	284
5	42	42	42	42,00	10,00	348,3247	349
6	43,5	43,5	44	43,67	11,67	406,3788	406
7	44,5	44,5	45	44,67	12,67	441,2113	441
8	46,5	47	46,5	46,67	14,67	510,8762	511
9	53	52	53,5	52,84	20,84	725,9087	726
10	59	58	58	58,34	26,34	917,4873	918

$T_{inicial} = 34^{\circ}\text{C}$ (307 K); $V_{\text{água}} = 1000 \text{ mL}$; $t_{\text{aquecimento}} = 2 \text{ min}$; $C_{\text{água}} = 75,3 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $m_{\text{água}} = 1000 \text{ g}$; $M_{\text{água}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.

Quando se trabalha com pouca quantidade de água, a energia proveniente das MO rapidamente se espalha, tornando a taxa de aquecimento muito acelerada, o que implicará em uma maior quantidade de calor transferida em pouco tempo.

Com 50 mL de água, a potência calculada no nível 10, 222 W, ainda estava muito distante da potência máxima teórica do MO doméstico de 1200 W. Isso ocorreu devido a um aquecimento muito rápido da água, provocado principalmente pela corrente de convecção de calor produzidas durante o aquecimento acelerado, e não apenas pelo aquecimento proveniente da irradiação de MO. Ao trabalhar com esta quantidade de água não pode ser determinada a potência do último nível do MO (nível 10), pois antes do final do aquecimento a água já estava em ebulição.

Ao repetir o experimento aumentando a quantidade de água para 250 mL, verificou-se que os gradientes de temperatura, diminuíram e a contribuição do aquecimento proveniente das micro-ondas foi maior. Assim, a potência calculada foi de 610 W, mais próxima da potência teórica do equipamento (1200 W). Entretanto, esse resultado não foi ainda considerado satisfatório.

Refazendo o experimento e alterando as variáveis: volume e tempo de aquecimento, para, respectivamente 1000 mL e 2 min, foi obtida uma potência máxima de 918 W, mais próxima do valor teórico informado pelo fabricante do aparelho (Figura 49).

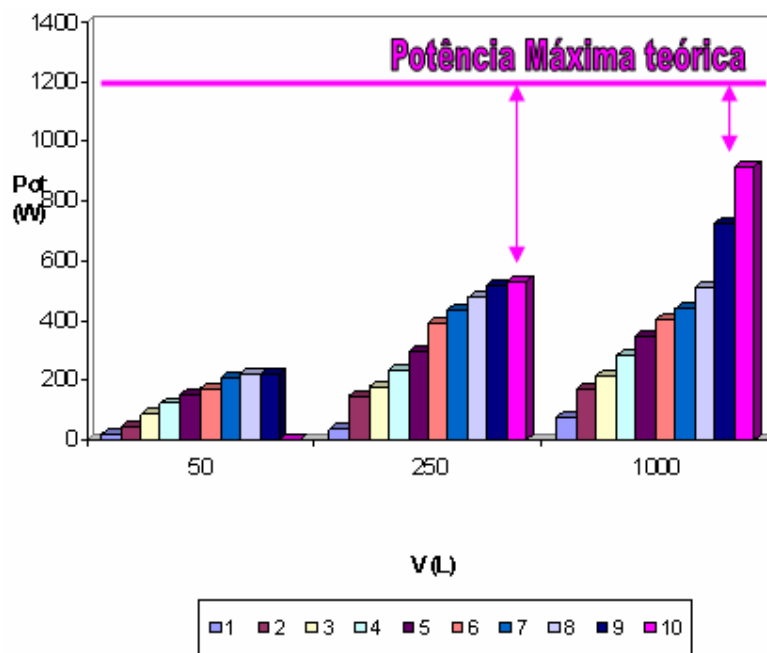


Figura 49 - Gráfico da potência calculada para os 3 volumes de água em função dos níveis de potência do forno de micro-ondas doméstico

Considerando o melhor resultado obtido, pode-se fazer uma comparação entre a potência média calculada e a eficiência de 100% do forno de MO, retirando, então, os percentuais das potências dos demais níveis, como mostrado na Tabela 21.

Tabela 21 – Valores das potências de cada nível, calculados a partir dos percentuais obtidos experimentalmente com 1000 mL de água e aquecimento de 2 min

<i>Nível do micro-ondas</i>	ΔT (K)	<i>Potência determinada (W)</i>	<i>Percentagem em relação a potência máxima (%)</i>	<i>Potência Teórica (W)</i>
10	26,34	917,4873	100	1200
9	20,84	725,9087	79	948
8	14,67	510,8762	56	67,2
7	12,67	441,2113	48	57,6
6	11,67	406,3788	44	52,8
5	10,00	348,3247	38	45,6
4	8,17	284,4652	31	37,2
3	6,17	214,8002	23	27,6
2	5,00	174,1624	19	22,8
1	2,17	75,4704	8	9,6

4.1.2. Determinação da reprodutibilidade no aquecimento

Para realizar experimentos assistidos pelo forno de MO doméstico é necessário garantir que os mesmos podem ser repetidos, ou seja, é necessário testar a reprodutibilidade do aquecimento no aparelho.

A água é uma substância que pode ser afetada pela energia das MO, sendo a mesma escolhida para testar o aquecimento (Barboza, 2001).

Uma determinada quantidade de água destilada foi adicionada a um Béquer de volume apropriado e deixada em repouso por 2 min, sendo sua temperatura medida. O sistema foi então aquecido no forno de MO doméstico, sendo a temperatura do sistema medida ao término do aquecimento, após breve agitação. O tempo de aquecimento foi de 160 s para os volumes de 100 mL e 200 mL de água. Este procedimento foi realizado somente para o nível máximo do equipamento (nível 10) e em triplicata.

Segundo Barboza (2001), pode-se testar a reprodutibilidade no aquecimento de um forno doméstico com um volume de água de 100 mL, porém devido aos resultados obtidos em função da medição da potência nos níveis do MO, mostrou-se aconselhável trabalhar também com uma quantidade maior de água para o mesmo experimento, 200 mL (Tabelas 22 e 23).

Tabela 22 – Valores das temperaturas medidas a partir do aquecimento de 100 mL de água por 160 s, na potência máxima

<i>Tempo (s)</i>	<i>Ensaio 1 Temperatura (°C)</i>	<i>Ensaio 2 Temperatura (°C)</i>	<i>Ensaio 3 Temperatura (°C)</i>	<i>Desvio Padrão Amostral (s)</i>
0	33	33	33	0,0
10	41	40	41	0,6
20	50	49	51,5	1,3
30	59	58,5	59,5	0,5
40	67	66,5	68	0,8
50	73	73	74	0,6
60	79	79,5	82	1,6
70	85	84,5	87	1,3
80	89	89	92	1,7
90	91	91,5	95	2,2
100	92	93	97	2,6
110	94	95	97,5	1,8
120	96	97	98	1,0
130	98	98	98	0,0
140	99	99	98,5	0,3
150	100	100	99	0,6
160	100	100	100	0,0

Tabela 23 - Valores das temperaturas medidas a partir do aquecimento de 200 mL de água por 160 s, na potência máxima

<i>Tempo (s)</i>	<i>Ensaio 1 Temperatura (°C)</i>	<i>Ensaio 2 Temperatura (°C)</i>	<i>Ensaio 3 Temperatura (°C)</i>	<i>Desvio Padrão Amostral (s)</i>
0	33	33	33	0,0
10	35	37	35	1,2
20	41	41,5	41	0,3
30	46	46,5	46	0,3
40	50,5	51	50	0,5
50	55,5	55,5	55	0,3
60	60	59,5	58,5	0,8
70	62,5	63	62	0,5
80	67	67,5	66	0,8
90	71	70	69	1,0
100	73	71,5	72,5	0,8
110	77	76	75	1,0
120	80	79	78	1,0
130	82,5	82	80	1,3
140	85	84	82	1,5
150	88	86	84	2,0
160	89,5	87	86	1,8

A partir dos dados de temperatura obtidos, foram construídos gráficos de temperatura em função do tempo, para então se analisar a reprodutibilidade do sistema (Figuras 50 e 51).

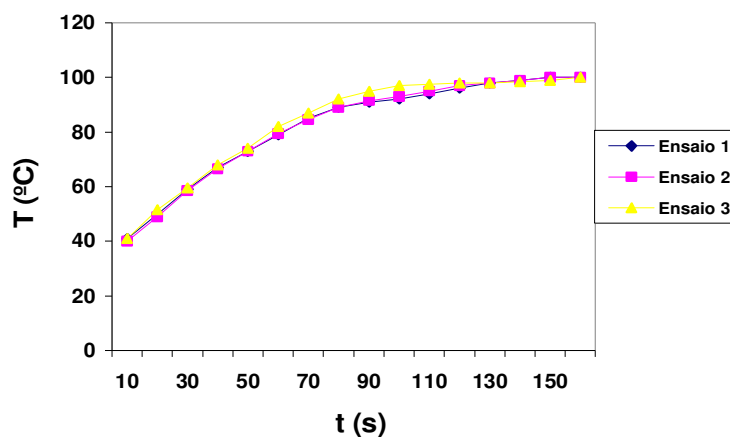


Figura 50 - Gráfico da temperatura pelo tempo de aquecimento para 100 mL de água por 160 s no forno de micro-ondas doméstico

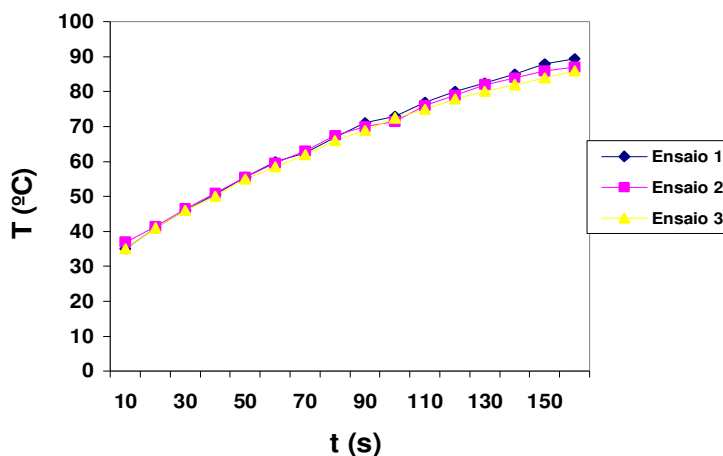


Figura 51 - Gráfico da temperatura pelo tempo de aquecimento para 200 mL de água por 160 s no forno de micro-ondas doméstico

Foi possível verificar a reprodutibilidade do MO *Samsung* utilizado no experimento, já que as curvas de aquecimento dos 3 ensaios foram bastante semelhantes.

A mudança no volume de água usada nesses ensaios de 100 mL para 200 mL, fez com que o aquecimento do sistema fosse mais regular, como pode ser verificado observando as curvas das Figuras 50 e 51. Na Figura 51, onde foi utilizado 200 mL de água no ensaio, a curva do gráfico praticamente é uma reta, enquanto que a curva do gráfico da Figura 50 (100 mL de água) não apresenta esse comportamento. Entretanto, como objetivo foi de apenas verificar a reprodutibilidade do aquecimento do aparelho, ambos os gráficos foram bem coincidentes.

Portanto, apesar dos inconvenientes de se empregar um forno de MO doméstico para realizar reações químicas, o equipamento testado apresentou reprodutibilidade, dentro dos limites possíveis, o que permite sua utilização em alguns experimentos.

4.2. Síntese da 2-fenil-2-oxazolina

As reações de síntese da 2-fenil-2-oxazolina foram realizadas sem o emprego de solvente, já que se usa um pequeno excesso de etanolamina e os reagentes se encontram em fase líquida. Após adicionar a benzonitrila e a etanolamina sob agitação magnética durante 30 min, a fim de garantir a total solubilidade dos dois reagentes, foi adicionado o catalisador (acetato de cádmio). Somente a partir do instante em que o meio reacional tornou-se homogêneo iniciou-se o aquecimento até temperatura constante de 120 °C (Figura 52).

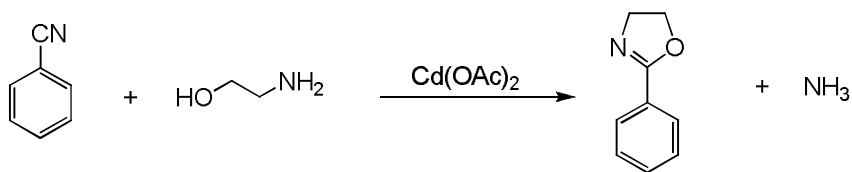


Figura 52 - Reação de síntese da 2-fenil-2-oxazolina (Guimarães, 1995)

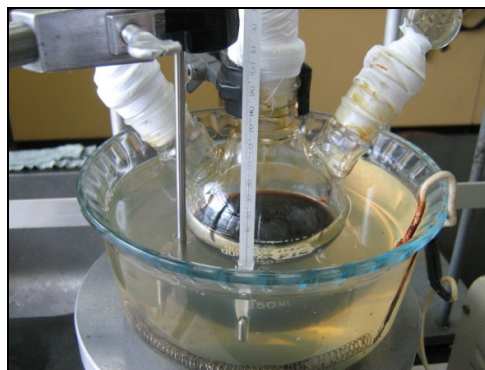
4.2.1. Método convencional por aquecimento em banho de óleo

O procedimento empregado na obtenção da 2-fenil-2-oxazolina teve como base o trabalho de pesquisa desenvolvido por Guimarães (1995) e foi realizado em triplicata. A etanolamina foi empregada em excesso para garantir um maior rendimento, na razão molar de 2,41.

Depois da mistura reacional (reagentes e catalisador) estar pronta, a mesma foi submetida a um aquecimento, com temperatura de 120°C por 25 h (medida direto na mistura reacional). O líquido obtido pela reação tem coloração bem escura e aparência viscosa (Figura 53). O odor característico de amônia desprendido também caracterizou o início da reação.



(a)



(b)

Figura 53 – Mistura reacional: (a) antes da reação; (b) após da reação, preparada para a destilação a pressão reduzida (temperatura medida no banho de óleo)

Após a reação o líquido viscoso foi submetido a duas destilações fracionadas à pressão reduzida (Figura 54 a). A primeira tem o objetivo de extrair o excesso de etanolamina, já a segunda purificar o produto principal. O líquido resultante tem coloração levemente amarelada. Após a separação do destilado, o mesmo foi colocado em um balão com lentilhas de KOH por 5 h a 50°C, filtrado e destilado novamente (Figura 54b) obtendo-se então a 2-fenil-2-oxazolina pura.



(a)



(b)

Figura 54 - Destilação a pressão reduzida: (a) 1ª destilação fracionada do excesso de etanolamina; (b) 2ª destilação simples da 2-fenil-2-oxazolina

Após a purificação foi obtida a 2-fenil-2-oxazolina com rendimento de 40%. As condições da reação e da purificação são apresentadas nas Tabelas 24 e 25, respectivamente.

Tabela 24 - Rendimentos da síntese da 2-fenil-2-oxazolina em método convencional

<i>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional</i>	
Tempo (h)	25
Rendimento (%)	40

Tabela 25 - Condições de purificação da 2-fenil-2-oxazolina obtidas com aquecimento convencional

<i>Condições</i>	<i>1^a Destilação</i>	<i>2^a Destilação</i>	<i>3^a Destilação</i>
Pressão (mmHg)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Temperatura de destilação (°C)	58	70	81
Volume destilado (mL)	31	39	32

Segundo consta na literatura, Guimarães (1995) obteve um rendimento de 66% na síntese da 2-fenil-2-oxazolina. Na síntese realizada o rendimento obtido foi inferior a esse, provavelmente devido a problemas ocorridos durante a etapa de purificação do heterocíclico. Em geral, verifica-se que ocorrem problemas na extração dessa 2-oxazolina 2-substituída do produto reacional obtido após a síntese. As destilações são bastante complexas, pois as frações saem em tempos muito próximos, o que dificulta a separação.

4.2.2. Método por aquecimento em forno de micro-ondas doméstico

O procedimento empregado na obtenção da 2-fenil-2-oxazolina em MO doméstico teve como base o trabalho desenvolvido por Baltork e colaboradores (2006) e foi feito em triplicata. Em seu estudo, esse pesquisador utilizou o sal de

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ como catalisador da reação e uma razão molar entre etanolamina/benzonitrila de 4 para 1.

O método utilizado por Baltork foi adaptado para as condições descritas por Guimarães (1995), onde a reação foi realizada mantendo-se a razão molar de 2,41 para a mistura etanolamina/benzonitrila e usou-se como catalisador o acetato de cádmio $[Cd(OAc)_2]$.

Depois da mistura reacional estar pronta (Figura 55 a), a mesma foi submetida a um aquecimento no forno de MO doméstico (Figura 55 b) por 6 min, em 18 intervalos de 20 s, no nível máximo de potência do aparelho (nível 10). Não se pode controlar a temperatura do meio reacional neste tipo de aparelho doméstico, mas ao final dos 20 intervalos de aquecimento verificou-se que a temperatura final ficou próxima dos $105^\circ C$. O mesmo líquido escuro e viscoso obtido pelo método convencional foi obtido na reação com MO (Figura 55 c). Como a reação foi feita em pequena escala, a 2-fenil-2-oxazolina foi purificada em coluna de Sílica C-60, usando como diluente o diclorometano (Figura 56).

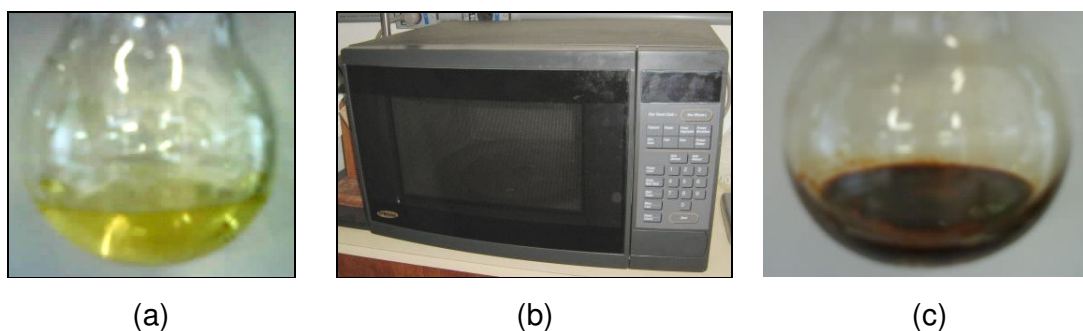


Figura 55 - Mistura reacional e forno de micro-ondas doméstico: (a) antes da reação; (b) forno; (c) após a reação

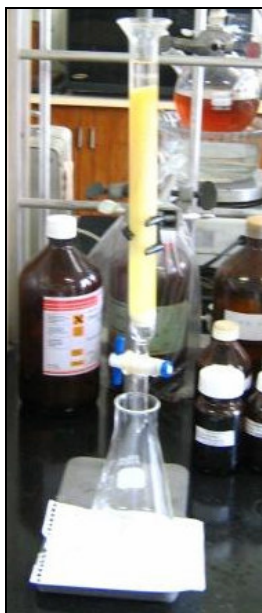


Figura 56 - Coluna de sílica C-60 para a purificação da 2-fenil-2-oxazolona obtida nas reações assistidas por MO

O rendimento da síntese da 2-fenil-2-oxazolona em forno de MO doméstico foi de 70%. As condições da síntese são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Condições reacionais da síntese da 2-fenil-2-oxazolona com forno de micro-ondas doméstico

<i>Síntese da 2-fenil-2-oxazolona em forno de micro-ondas doméstico</i>	
Tempo (min)	6
Rendimento (%)	70

Como já descrito, para a reação *via* aquecimento convencional, Guimarães (1995) obteve um rendimento de 66%, enquanto que para a reação em forno de MO doméstico, o rendimento foi de 90% (Baltork et al., 2006). Como a síntese foi feita utilizando parâmetros dos dois trabalhos, pode-se considerar que foi obtido um bom rendimento por esse método. A metodologia usada na purificação da 2-fenil-2-oxazolona também foi diferente da utilizada por Guimarães (1995), já que se empregou uma coluna cromatográfica ao invés da destilação fracionada. Foi observado um melhor rendimento em relação ao método convencional, que pode ter

ocorrido devido metodologia diferenciada empregada na purificação do heterocíclico, já que ocorrem muitas perdas durante a destilação fracionada do líquido viscoso obtido como produto da reação. Há uma grande dificuldade em trabalhar com o MO doméstico, pois não se pode controlar as condições reacionais do sistema nesse aparelho.

4.2.3. Método por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo em vaso aberto

O procedimento empregado na obtenção da 2-fenil-2-oxazolina em reator de MO monomodo, em vaso aberto, também teve como base os trabalhos de pesquisa desenvolvidos por Guimarães (1995) e Baltork e colaboradores (2006) e foi realizado em triplicata. Foram feitas as mesmas adaptações realizadas no procedimento com o forno de MO doméstico em relação ao tipo de iniciador, sua quantidade e a quantidade dos reagentes.

Depois de preparar a mistura reacional, a mesma foi submetida a um aquecimento em reator de MO monomodo, programou-se para o método de potência variável (*“standard”*), sendo escolhida a temperatura de 120 °C, que foi medida através de sensor de infravermelho, o nível médio de agitação e o tempo reacional de 6 e 15 min. Para ambos os tempos o produto obtido não apresentou aspecto semelhante ao dos produzidos pelo método convencional e pelo forno de MO doméstico, pois o líquido não era viscoso e a sua coloração ficou avermelhada (Figura 57). O produto foi purificado em coluna de Sílica C-60, usando como diluente o diclorometano.

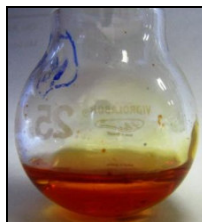


Figura 57 - Produto impuro da síntese da 2-fenil-2-oxazolina obtido por reação em reator de micro-ondas monomodo (vaso aberto)

Após sua purificação, a 2-fenil-2-oxazolina obtida em reator de MO, usando vaso aberto, apresentou um rendimento de 15% e 18%, respectivamente para 6 e 15 min de reação. As condições da síntese são apresentadas na Tabela 27.

Tabela 27 - Rendimentos da síntese da 2-fenil-2-oxazolina, em vaso aberto, em reator de micro-ondas monomodo

<i>Síntese da 2-fenil-2-oxazolina, em vaso aberto, por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo</i>		
Tempo (min)	6	15
Rendimento (%)	15	18

Ao se empregar o reator de MO a temperatura estipulada para a reação (120°C), foi a mesma usada na metodologia convencional de aquecimento, logo o reator utiliza a menor potência possível para atingir, em menor tempo, a temperatura solicitada. Como nesse caso a potência foi baixa, não houve um significativo rendimento da reação, quando comparado ao aquecimento em forno doméstico, onde a potência empregada é muito maior que a do reator de MO (Figura 58).

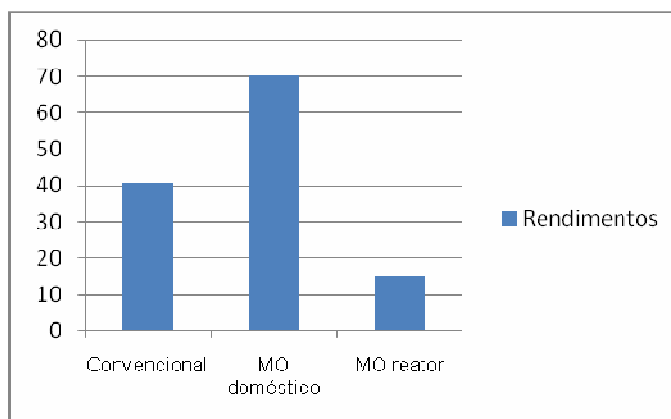


Figura 58 - Gráfico do rendimento *versus* tipo de síntese da 2-fenil-2-oxazolina

Os relatórios gráficos de temperatura (°C), pressão (psi) e potência (W) em relação ao tempo de reação, retirados do reator de micro-ondas, estão relacionados no Anexo C.

4.3. Polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina

As reações de polimerização da 2-fenil-2-oxazolina (Figura 59) foram realizadas em massa em um tubo de vidro, onde foram utilizados o monômero e o iniciador (iodeto de metila ou o eterado de trifluoreto de boro), sendo este injetado diretamente sobre a 2-fenil-2-oxazolina. O tubo foi deaerado com nitrogênio e aquecido a 130°C. Após a reação o produto foi solubilizado em clorofórmio e precipitado em éter gelado, sucessivas vezes (Dias et al., 2008, Guimarães, 1995)

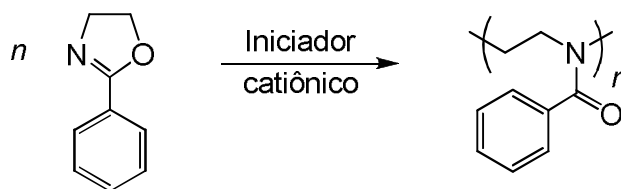


Figura 59 - Reação de polimerização da 2-fenil-2-oxazolina (Guimarães, 1995)

4.3.1. Método convencional por aquecimento em banho de óleo

A polimerização foi realizada em um tubo de vidro aquecido em banho de óleo de silicone por 48 h a temperatura de 130°C (medida no banho de óleo). Foram empregados 10 mL de 2-fenil-2-oxazolina, 40 μ L do iniciador (Mel ou o $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e o sistema foi deaerado com nitrogênio (Figura 60).

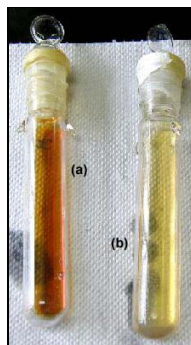


Figura 60 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) produzida em banho de óleo: (a) usando Mel como iniciador; (b) usando $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como iniciador

Após a precipitação em éter etílico foi obtida a poli(N-benzoil-etilenoimina), um sólido branco amarelado (Figura 61). O rendimento da polimerização foi de 92% quando se empregou o Mel como iniciador e de 95% quando o iniciador foi o $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. As condições da polimerização são apresentadas na Tabela 28.

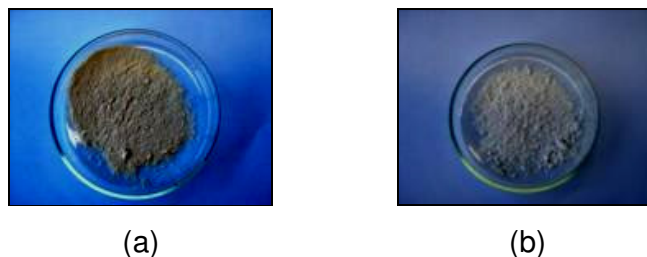


Figura 61 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida pelo método convencional depois de precipitada: (a) com Mel; (b) com $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Tabela 28 – Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina, com aquecimento convencional usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

<i>Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional</i>		
Iniciador	Mel	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
Tempo (h)	48	48
Rendimento (%)	92	95

4.3.2. Método por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo

O procedimento empregado na polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina teve como base o trabalho de pesquisa desenvolvido por Guimarães (1995) e foi adaptado à síntese assistida por MO, pois não existem publicações dessa polimerização em massa feitas em micro-ondas.

Algumas reações foram feitas em triplicata, sendo utilizados de 4 a 8 μL dos mesmos iniciadores utilizados na metodologia convencional (Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e 1 mL do monômero, sendo o tubo reacional deaerado com nitrogênio e aquecido a 130°C com grau de agitação média. Após a reação o produto obtido foi solubilizado em clorofórmio, precipitado em éter etílico gelado, filtrado a vácuo e seco em estufa a 50°C por 24 h.

4.3.2.1. Vaso fechado

Com uma adaptação da metodologia empregada por Guimarães (1995) a temperatura foi mantida em 130°C e a razão entre o monômero e iniciador também foi mantida, 250, e mantendo agitação média. O tempo ótimo para esta reação em reator de MO foi estudado fazendo-se reações em tempos de 5, 10, 15 e 20 min.

Os rendimentos destas reações são mostrados na Tabela 29 e no gráfico da Figura 62.

Tabela 29 - Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina, em reator de micro-ondas, em vaso fechado, usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

<i>Iniciador</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	5	55
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	10	82
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	15	83
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	20	82
Mel	5	59
Mel	10	81
Mel	15	82
Mel	20	82

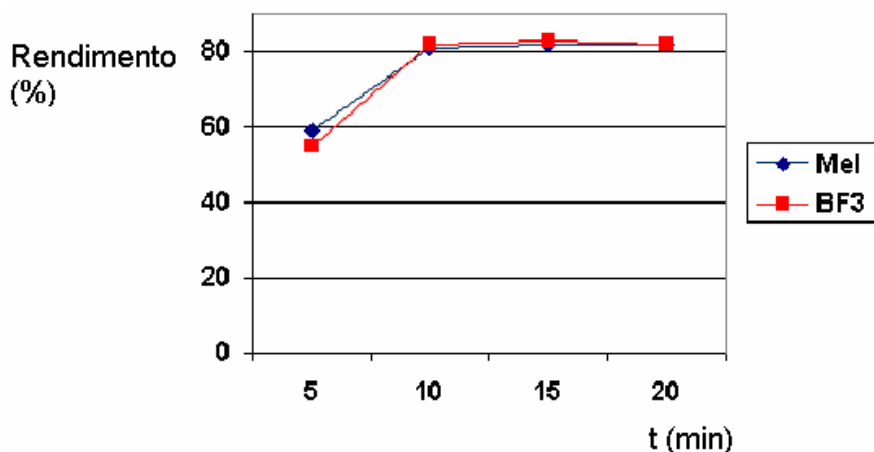


Figura 62 - Gráfico do rendimento por tempo da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por reator de micro-ondas monomodo (vaso fechado)

A partir desses resultados determinou-se o tempo ótimo de 10 min para a polimerização em massa assistida por reator de MO monomodo. A partir desse tempo o rendimento da reação não se alterou para os dois iniciadores utilizados.

Os relatórios gráficos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pressão (psi) e potência (W) em relação ao tempo de reação, retirados do reator de micro-ondas, estão relacionados no Anexo C.

4.3.2.2. Vaso aberto

A partir do tempo ótimo encontrado nas reações assistidas por MO em vaso fechado (10 min) foram feitas as reações em vaso aberto usando os mesmos parâmetros (130°C , agitação média) e os mesmos iniciadores, com tempos de reação de 10, 15 e 20 min.

Os rendimentos destas reações são mostrados na Tabela 30 e no gráfico da Figura 63.

Tabela 30 - Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina, em reator de micro-ondas, em vaso aberto com Mel e $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$

<i>Iniciador</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	10	45
$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	15	50
$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	20	54
Mel	10	53
Mel	15	58
Mel	20	64

Comparando com os das reações em vaso fechado, os rendimentos das reações em vasos abertos foram bem menores, além de diminuir com o aumento da temperatura, o que pode ser explicado pelo fato de que, em vaso aberto ocorre a perda dos iniciadores que são voláteis. No caso da diferença de rendimentos entre as polimerizações utilizando o Mel e o $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ como iniciadores, também pode ser explicado pela volatilidade e fuga dos iniciadores, pois o iodeto de metila é o menos volátil dos dois, o que provoca um aumento do rendimento.

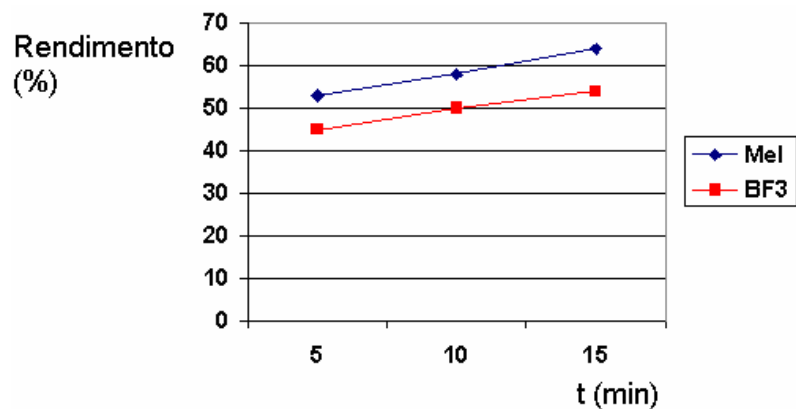


Figura 63 - Gráfico do rendimento por tempo da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por reator de micro-ondas monomodo (vaso aberto)

Os produtos gerados em vasos fechado e aberto apresentaram o mesmo aspecto do obtido pela síntese feita pelo método convencional (Figura 64).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 64 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) produzida em reator de micro-ondas: (a) MeI - 10 min; (b) MeI - 15 min; (c) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ - 10 min; (d) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ - 15 min

Os relatórios gráficos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pressão (psi) e potência (W) em relação ao tempo de reação, retirados do reator de micro-ondas são mostrados no Anexo C.

4.3.3. Método por aquecimento em forno de micro-ondas doméstico

O procedimento empregado na polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina em forno de MO doméstico teve como base os parâmetros adquiridos pelo aquecimento em reator monomodo e no trabalho de pesquisa desenvolvido por Guimarães (1995).

Algumas reações foram feitas em triplicata, sendo utilizados de 4,0 a 8,0 μL dos mesmos iniciadores abordados pela metodologia convencional (Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) e 1,0 mL do monômero, sendo o seu tubo reacional deaerado com nitrogênio.

Os parâmetros de temperatura e quantidade de reagente e iniciador foram seguidos conforme o trabalho de Guimarães (1995). A partir do tempo ótimo encontrado na reação em vaso fechado (10 min), foram feitas as reações em vaso aberto seguindo os mesmos parâmetros e iniciadores utilizados para a reação em vaso fechado.

O produto obtido (Figura 65) foi solubilizado em clorofórmio e precipitado em éter etílico gelado e os rendimentos destas reações são mostrados na Tabela 31.

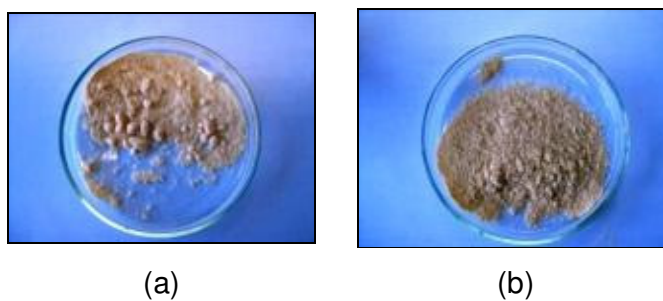


Figura 65 - Poli(N-benzoil-etilenoimina) produzida em forno de micro-ondas doméstico: (a) Mel - 10 min; (b) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ - 10 min

Tabela 31 - Rendimentos da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina em forno de microondas doméstico, usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

<i>Iniciador</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	10	84
Mel	10	80

O experimento foi realizado no menor nível de potencia do forno de MO doméstico para que pudesse ser comparado aos experimentos com reator de MO. Apesar de ter sido feito em vaso aberto, como a reação não libera gás, pode-se trabalhar com o tubo de vidro fechado, o que diminuiu a perda dos iniciadores do meio reacional.

4.4. Polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas monomodo (VF)

As reações de polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina foram realizadas em massa, em um tubo de vidro, onde foram utilizados uma solução $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ do monômero em acetonitrila e $4,0 \mu\text{L}$ do iniciador (iodeto de metila ou o eterado de trifluoreto de boro), sendo este injetado diretamente na solução. O tudo foi deaerado com nitrogênio e aquecido a 125°C , por 15 e 30 min. Após a reação o produto foi solubilizado em metanol e precipitado em éter etílico gelado, sucessivas vezes, filtrado a vácuo e seco em estufa a 50°C por 24 h (Sinnwell & Ritter, 2004).

Na reação original proposta utilizou-se como iniciador da polimerização o tosilato de metila (TsOMe). Nas polimerizações realizadas foram empregados os mesmos parâmetros reacionais, porém outros iniciadores. Nessas reações também foram feitos aquecimentos até 150°C .

Verificou-se que a reação não ocorreu para nenhum dos iniciadores em nenhum dos tempos, como mostra a Tabela 32.

Tabela 32 - Rendimentos da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina em reator de micro-ondas, em vaso fechado usando os iniciadores Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

<i>Iniciador</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	10	0
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	45	0
Mel	10	0
Mel	45	0

4.5. Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina)

As reações de hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (Figura 66) foram realizadas utilizando-se em uma solução aquosa de HCl a 25% por um determinado período. Após a reação, o ácido benzóico produzido foi removido por filtração a vácuo e o líquido-mãe tratado com solução aquosa de NaOH a 30% até a sua neutralização, que foi acompanhado por papel indicador de pH (Dias et al., 2008, Guimarães, 1995).

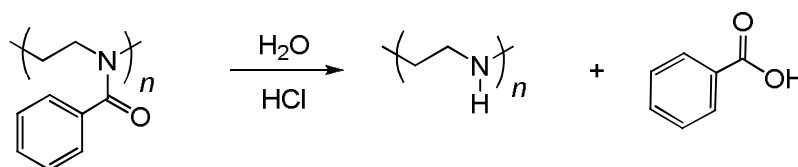


Figura 66 - Hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (Guimarães, 1995)

4.5.1. Método convencional por aquecimento em banho de óleo

O polímero foi modificado, segundo os parâmetros estabelecidos por Dias e colaboradores (2008), foi aquecido sob refluxo por 72 h, obtendo-se um polímero com rendimento de 78%.

A grande dificuldade no início da reação é a pouca solubilidade da poli(N-benzoil-etilenoimina), o que dificulta a reação, pois o polímero incha, diminuindo a superfície de contato para a reação. Conforme a superfície do polímero inchado vai reagindo e se transformando na polietilenoimina, a mesma se dissolve na solução e deixa outra parte do polímero acessível para a hidrólise. Mas como o tempo é muito grande, a maior parte do polímero acaba reagindo.

4.5.2. Método por aquecimento em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado

Não existem trabalhos publicados na literatura sobre a reação de hidrólise da poli(N-benzoil-etilenoimina) assistida por MO, e por isso este trabalho se baseou na metodologia aplicada por Dias e colaboradores (2008), adaptando-a para a modificação química do polímero.

A reação foi feita em tubo de vidro de 15 mL, com 500 mg de polímero e 7,5 mL de solução aquosa de HCl a 25%, aquecendo-se o sistema a 98°C por 10, 15 e 20 min.

Após a reação química uma quantidade pequena de ácido benzóico foi removida, porém, não foi conseguido extrair o polímero da solução.

A mesma dificuldade encontrada na solubilização do polímero pelo método convencional foi observada na modificação química assistida por MO, sendo a grande responsável pelo baixo rendimento dessa reação, pois como verificado anteriormente é necessário um longo tempo para que o polímero se hidrolise, o que não ocorre em poucos minutos, como no caso desta reação. Entretanto, como foi obtida uma certa quantidade de ácido benzóico, é possível concluir que essa reação de modificação química é viável, mas que ainda precisa ter os seus parâmetros estudados.

4.6. Caracterização da 2-fenil-2-oxazolina, da poli(N-benzoil-etilenoimina), da polietilenoimina e do ácido benzóico

4.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para caracterizar os grupos funcionais da estrutura química das 2-fenil-2-oxazolinias, dos polímeros obtidos pela polimerização desse monômero, do polímero modificado pela hidrólise da poli(N-benzoil-etilenoimina) e do ácido benzóico produzido pela hidrólise.

4.6.1.1. 2-Fenil-2-oxazolina

As 2-fenil-2-oxazolininas sintetizadas pelo método convencional, em forno de micro-ondas doméstico e em reator de micro-ondas monomodo foram analisadas após sua purificação por FTIR, como mostra a Figura 67.

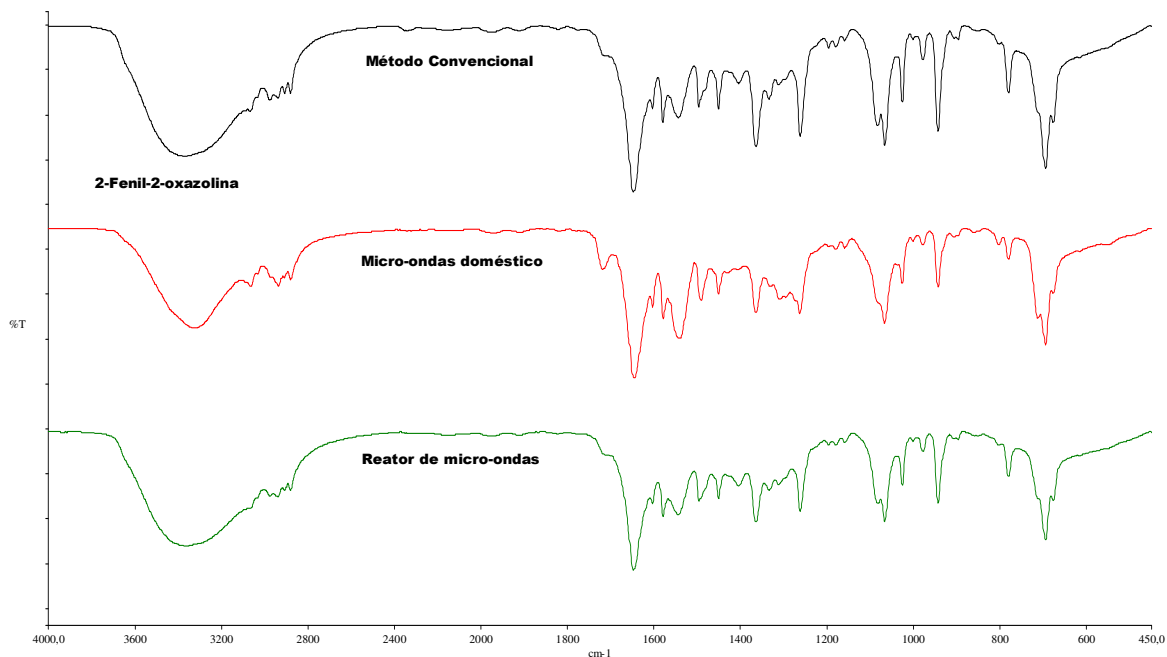


Figura 67 - Espectros de FTIR das 2-fenil-2-oxazolininas obtidas pelo método convencional, em micro-ondas doméstico e em reator de micro-ondas monomodo

Pela Figura 66, observa-se que os espectros de FTIR para as 2-fenil-2-oxazolininas obtidas pelos três métodos são bastante semelhantes. Esses espectros apresentaram bandas características de absorção de metileno a 2938 e 1496 cm^{-1} ; $>\text{C}=\text{N}-$ a 1647 cm^{-1} ; $-\text{CH}_2\text{O}-$ de éter a 1262 cm^{-1} ; anel aromático a 1603 , 1579 , 1450 , 780 , e 694 cm^{-1} e vibrações do esqueleto do anel heterocíclico a 978 , 943 e 897 cm^{-1} .

4.6.1.2. Poli(N-benzoil-etilenoimina)

Os polímeros obtidos a partir da polimerização da 2-fenil-2-oxazolina pelo método convencional, em forno de MO doméstico e em reator de MO monomodo também foram analisados por FTIR, como mostra a Figura 68.

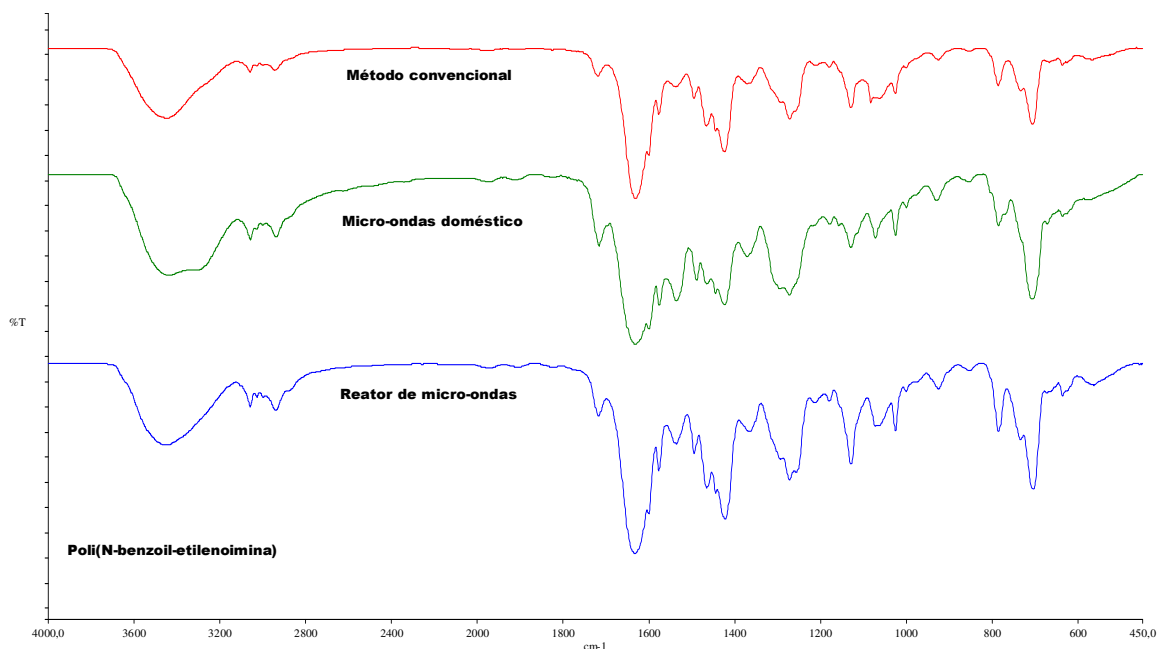


Figura 68 - Espectros de FTIR das poli(N-benzoil-etilenoiminas) obtidas pelo método convencional, em micro-ondas doméstico e em reator de micro-ondas monomodo

De forma similar ao ocorrido com o monômero, os espectros de FTIR das poli(N-benzoil-etilenoiminas) obtidos pelas três técnicas foram semelhantes. Os espectros mostraram bandas características de grupo carbonila amídica ($-C-N<$); grupo metileno e anel aromático a 1631 cm^{-1} ; 1272 cm^{-1} ; 2939 e 1465 cm^{-1} e 1601 , 1495 , 1445 , 1129 e 706 cm^{-1} , respectivamente.

Para fins de comparação foram feitos espectros de FTIR da poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida em reator de MO utilizando diferentes iniciadores (Figura 69) e com o mesmo iniciador em diferentes tempos reacionais (Figura 70).

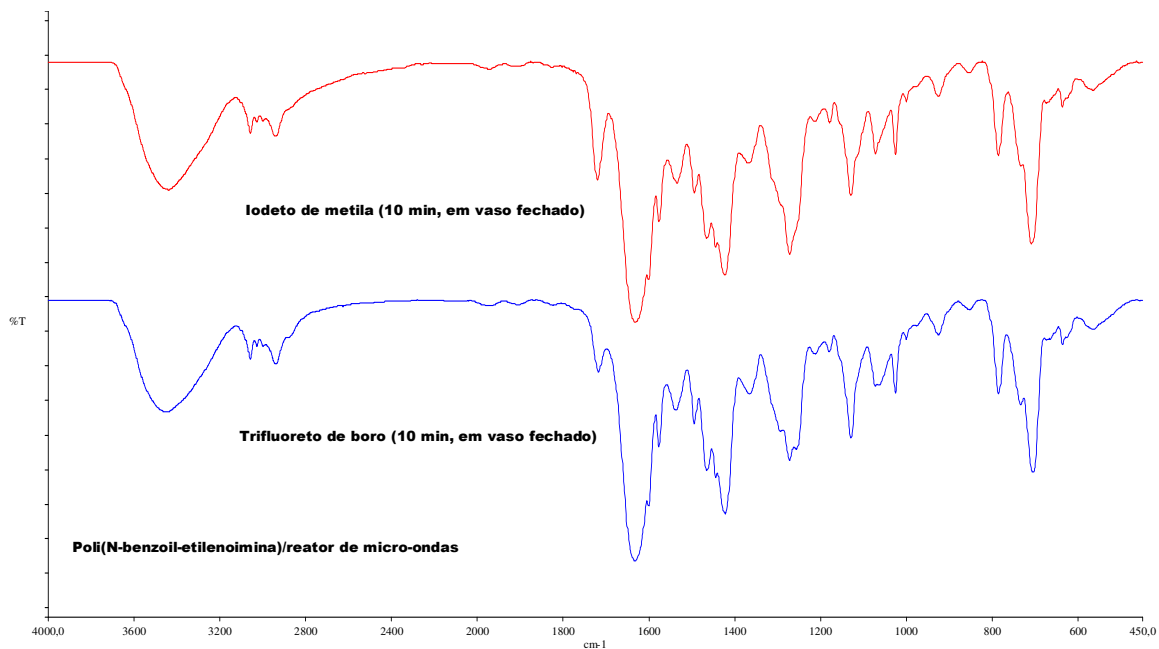


Figura 69 - Espectros de FTIR das poli(N-benzoil-etilenoiminas) obtidas em reator de micro-ondas monomodo utilizando as mesmas condições reacionais e diferentes iniciadores (Mel e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)

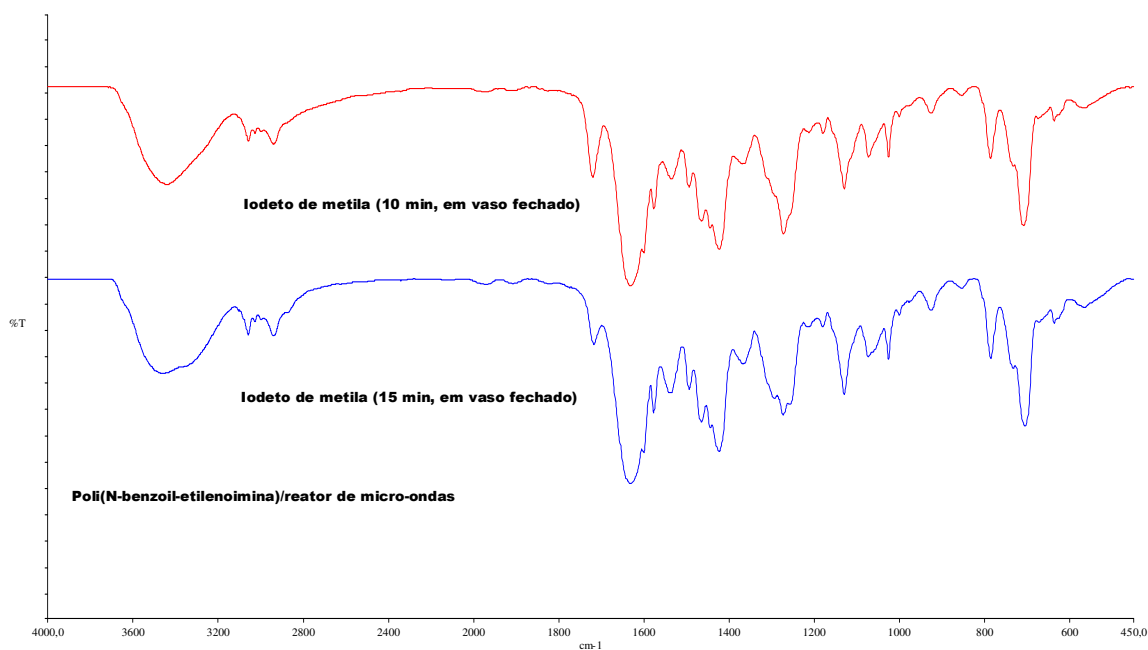


Figura 70 - Espectros de FTIR das poli(N-benzoil-etilenoiminas) obtidas em reator de micro-ondas monomodo utilizando o mesmo iniciador (Mel) em diferentes tempos reacionais (10 e 15 min)

Ao se analisar os espectros de FTIR das Figuras 69 e 70 verifica-se que os polímeros produzidos apresentaram bandas de absorção nas mesmas regiões do espectro, ou seja, as polimerizações foram pouco afetadas pelo tipo de iniciador ou tempo reacional empregado.

Os resultados de FTIR obtidos foram compatíveis com os encontrados na literatura (Guimarães, 1995). Os espectros de todos os monômeros e polímeros sintetizados são mostrados no Anexo A.

4.6.1.3. Polietilenoimina

O polímero obtido a partir da modificação química da poli(N-benzoil-etilenoimina) pelo método convencional também foi analisado por FTIR, como mostra a Figura 71.

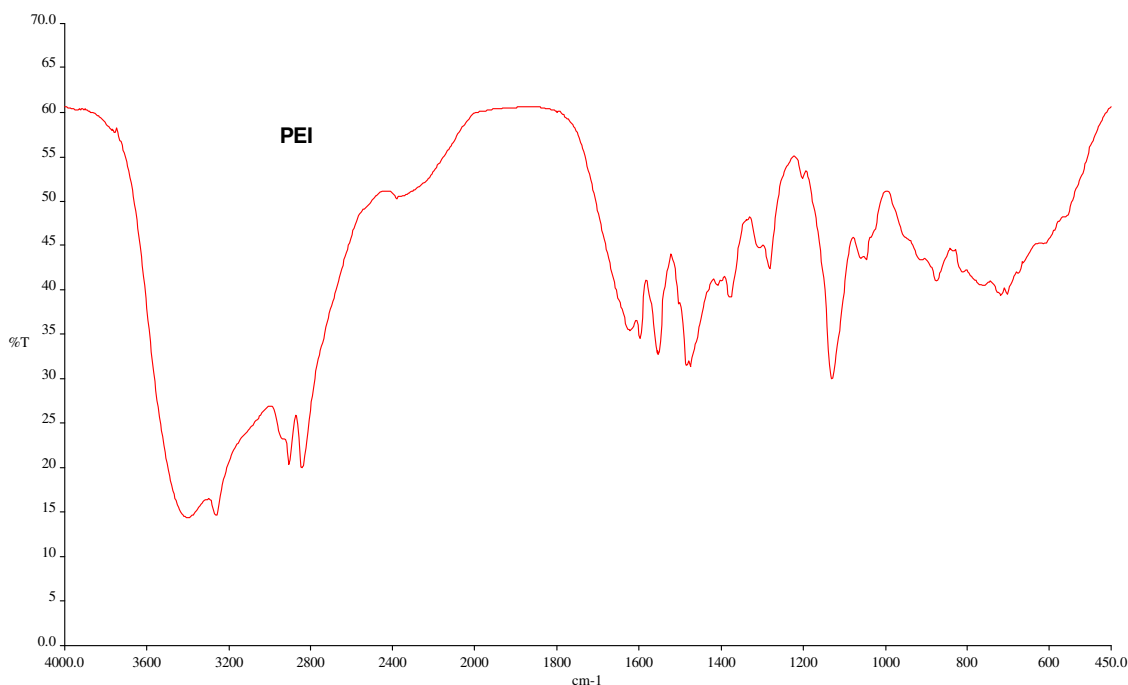


Figura 71 - Espectro de FTIR da polietilenoimina obtida pelo método convencional

Pela Figura 71, observa-se que o espectro de FTIR para a polietilenoimina obtida pelo método convencional, apresentou bandas características de absorção de 3262 e 1627 cm^{-1} correspondentes a grupos amina secundários, bandas a 2907, 2846 e 1475 cm^{-1} características de metileno e a 1120 cm^{-1} de grupo -C-N<.

4.6.1.4. Ácido benzóico

O ácido benzóico obtido a partir da modificação química da poli(N-benzoil-etilenoimina) em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado, também foi analisado por FTIR, como mostra a Figura 72.

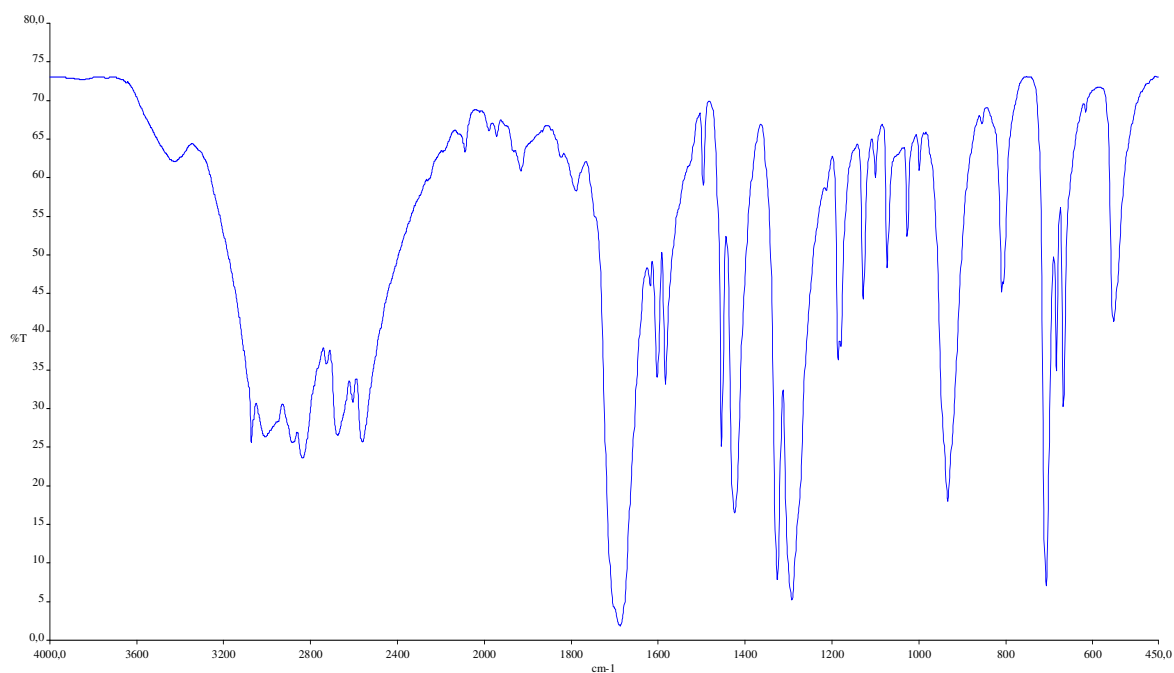


Figura 72 - Espectro de FTIR do ácido benzóico obtido pela hidrólise da poli(N-benzoil-etilenoimina) em reator de micro-ondas monomodo, em vaso fechado

Pela Figura 72, observa-se que o espectro de FTIR para o ácido benzóico obtido em reator monomodo apresentou uma banda larga de 2561 cm^{-1} a 3422 cm^{-1} , característica de absorção de -O-H, uma banda de absorção de $>\text{C}=\text{O}$

em 1715 cm^{-1} , que junto desta banda larga caracteriza o ácido carboxílico, além da banda de absorção atribuída a vibração de dobramento do -O-H para fora do plano em 934 cm^{-1} .

No anexo A são apresentados alguns dos espectros de FTIR do monômero, polímero e ácido benzóico sintetizados.

4.6.2. Ressonância magnética nuclear de núcleo de hidrogênio

As estruturas químicas dos monômeros e polímeros também foram caracterizadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de núcleo de hidrogênio.

4.6.2.1. 2-Fenil-2-oxazolina

Os espectros de RMN- ^1H das 2-fenil-2-oxazolinias (em CDCl_3) apresentaram deslocamentos químicos em 4,06 ppm na forma de um tripleto de 10 Hz, referente aos $-\text{CH}_2$ ligados ao nitrogênio ($-\text{CH}_2\text{N}-$); e o deslocamento de 4,34 ppm referente aos hidrogênios $-\text{CH}_2$ ligados ao oxigênio ($-\text{CH}_2\text{O}$), também na forma de um tripleto com acoplamento de 10 Hz. Já os deslocamentos dos hidrogênios ligados aos carbonos C.8, C.9 e C.10 se apresentaram na faixa de 7,37 a 7,49 ppm na forma de um multipletto, e o hidrogênio ligado ao carbono C.7 e C.11 se apresentaram em um deslocamento de 7,94 na forma de dubleto com acoplamento de 7 Hz. Estes valores estão de acordo com os dados da literatura (Guimarães, 1995), como mostra a Figura 73.

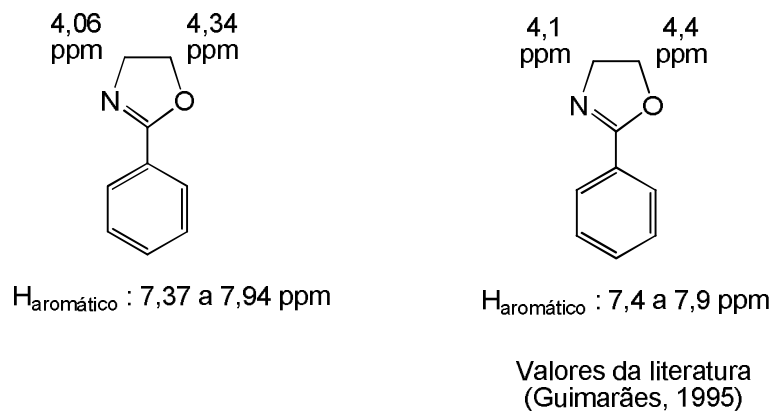


Figura 73 - Comparação dos deslocamentos químicos da 2-fenil-2-oxazolina sintetizada em MO_r com os da literatura para o RMN-H¹

É mostrado no Anexo B apenas um dos espectros obtidos das reações de obtenção da 2-fenil-2-oxazolina usando-se o reator de MO monomodo, porém em todos os casos foram adquiridos os espectros de RMN de hidrogênio das respectivas reações.

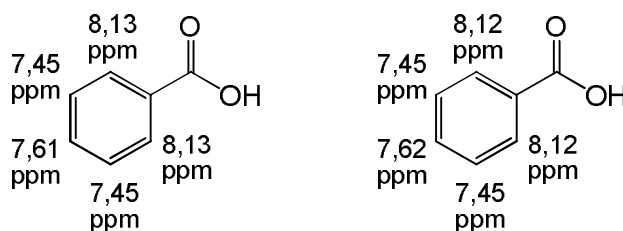
4.6.2.2. Poli(N-benzoil-etilenoimina)

Os espectros de RMN-¹H, em CDCl₃, das poli(N-benzoil-etilenoiminas) foram similares e mostraram deslocamentos químicos em 3,2 ppm, aos -CH₂ ligados ao nitrogênio (-CH₂N-); e deslocamentos químicos em 7,2 ppm aos -CH- do anel aromático, que estão de acordo com os valores da literatura (Guimarães, 1995; Tanaka et al., 1983).

No Anexo B é mostrado apenas um dos espectros obtidos das polimerizações da 2-fenil-2-oxazolina usando-se o reator de MO monomodo, porém em todos os casos foram adquiridos os espectros de RMN de hidrogênio das respectivas reações.

4.6.2.3. Ácido benzóico

O espectro de RMN-¹H do ácido benzóico (em CDCl₃) apresentou deslocamento químico em 8,13 ppm na forma de um multipletto, referente aos C.2, e C.6; deslocamento em 7,61 ppm na forma de multipletto, referente ao C.4 e deslocamento em 7,45 ppm na forma de multipletto, referente aos C.3 e C.5. Estes valores estão de acordo com os dados da literatura (Silverstein et al., 2007; SDBS, 2010), como mostra a Figura 74.



Valores da literatura em 90 MHz
(SDBS - 673, 2010)

Figura 74 - Comparação dos deslocamentos químicos do ácido benzóico sintetizado em MO_r, com os da literatura para o RMN-H¹

No Anexo B é mostrado apenas um dos espectros obtidos do ácido benzóico, subproduto da modificação química da poli(N-benzoil-etilenoimina) usando-se o reator de MO monomodo, porém em todos os casos foram adquiridos os espectros de RMN de hidrogênio das respectivas reações.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, são apresentadas as seguintes conclusões:

- A 2-fenil-2-oxazolina foi obtida com sucesso pelo método convencional e por irradiação por micro-ondas, tanto em forno doméstico, quanto em reator monomodo. Em forno doméstico a reação foi realizada em um tempo reacional de 6 min, muito inferior ao do método convencional que dura 25 h.
- O rendimento da síntese da 2-fenil-2-oxazolina empregando o forno de micro-ondas doméstico foi superior (70%) ao do reator de micro-ondas (15 e 18%), mesmo em tempos maiores.
- Do mesmo modo que na síntese do monômero, o tempo reacional da polimerização irradiada por micro-ondas foi muito menor (10 min) que a empregada no aquecimento convencional (48 h).
- A reação empregando vaso aberto obteve rendimentos inferiores à mesma reação feita em vaso fechado, possivelmente devido à alta volatilidade dos iniciadores, que vão escapando do reator ao longo da reação.
- A polimerização da 2-fenil-2-oxazolina assistida por micro-ondas em massa foi bem sucedida, enquanto em solução, nas condições empregadas, a reação não ocorreu.
- Tanto o iodeto de metila quanto o eterado de trifluoreto de boro foram iniciadores eficientes para a polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina assistida por micro-ondas, nas condições empregadas, principalmente quando a reação foi realizada em vaso fechado, pois os iniciadores, por serem bastante voláteis, não escapavam do frasco.

- As caracterizações estruturais da 2-fenil-2-oxazolína e das poli(N-benzoil-etilenoiminas) por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância nuclear magnética de núcleo de hidrogênio (RMN-¹H) confirmaram a obtenção dos produtos esperados.
- A hidrólise da poli(N-benzoil-etilenoimina) assistida por micro-ondas monomodo, em vaso fechado, se mostrou viável, mas devido a problemas de solubilidade do polímero no meio reacional, foi obtido uma quantidade muito pequena da polietilenoimina linear, insuficiente para sua caracterização.

6. SUGESTÕES

- Realizar a polimerização da 2-fenil-2-oxazolina assistida por micro-ondas utilizando como iniciadores o tosilato de metila e o sulfato de dimetila, a fim de comparar o efeito dos iniciadores na polimerização utilizando essa nova tecnologia.
- Realizar a síntese e polimerização da 2-fenil-2-oxazolina, em reator de micro-ondas, empregando temperaturas maiores.
- Avaliar o efeito da potência do reator de micro-ondas na síntese e na polimerização da 2-fenil-2-oxazolina.
- Estudar o possível “efeito *micro-ondas*” para a reação de obtenção da 2-fenil-2-oxazolina e para a sua polimerização em massa.
- Caracterizar a estrutura química dos polímeros obtidos por ressonância magnética nuclear de núcleo de carbono 13 (RMN-¹³C) e o seu comportamento térmico por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).
- Estudar se há influência da reação assistida por micro-ondas e a massa molar do polímero obtido.
- Estudar copolimerizações de 2-oxazolinas 2-substituídas assistidas por micro-ondas.
- Estudar os parâmetros para a reação de hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) visando maiores rendimentos reacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAVIT: banco de dados. Disponível em: <<https://www.obravip.com/product/index/id/2263/categoryId/189/>>. Acesso em: 20 nov. 2008.

ABRAMOVICH, R. A.; Applications of microwave energy in organic chemistry. **Org. Prep. Proced. Int.**, v. 23, n. 6, p. 683, 1991.

BALTORK, I. M.; KHOSROPOUR, A. R.; HOJATI, S. F. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ as an environmentally friendly and recyclable catalyst for the chemoselective synthesis of 2-aryloxazolines and bis-oxazolines under thermal conditions and microwave irradiation. **Catalysis Communications**, n. 8, p. 200, 2007.

BARBIER-BAUDRY, D. et al. Synthesis of polycaprolactone by microwave irradiation – an interesting route to synthesize this polymer via green chemistry. **Environent Chemistry Letters**, v. 1, p. 19, 2003.

BARBOZA, N. R. C. A. et al. Aquecimento em forno de micro-ondas - Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Quimica Nova**, v. 24, p. 901, 2001.

BEZDUSHNA, E.; RITTER, H.; TROEV, K. Microwave-assisted single-step synthesis of poly(alkylene hydrogen-phosphonate)s by transesterification of dimethyl hydrogen phosphonate with poly(ethylene glycol). **Macromolecular Rapid Communications**, n. 26, p. 471, 2005.

BOGDAL, D.; PROCIAK, A. **Microwave-enhanced polymer chemistry and technology**. 1st. ed. Iowa: Blackwell Publishing; 2007.

BOSE, A., K. et al. Microwave-induced organic reaction enhancement chemistry. 2. Simplified techniques. **Journal of Organic Chemistry**, v. 56, n. 25, p. 6968, 1991.

BRASILESCOLA: banco de dados. Disponível em: <<http://www.brasil escola.com>>. Acesso em: 20 nov. 2010.

BURNIE, D. **Aventura na ciência: Luz**. Globo: São Paulo, 1994.

CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. **Tetrahedron**, v. 51, n. 38, p. 10403, 1995.

CASSAGNAU, P.; MICHEL, A. Continuous crosslinking of ethylene vinyl acetate and ethylene methyl acrylate copolymer blends by on-line microwave heating. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 12, p. 1011, 1994.

CEM: banco de dados. Disponível em: <<http://www.cem.com>>. Acesso em: 20 nov. 2010.

DESHAYES, S. et al. Microwave activation in phase transfer catalysis. **Tetrahedron**, v. 55, p. 10851, 1999.

DIAS, A. G.; COSTA, M. A.; GUIMARÃES, P. I. C. **Guia prático de química orgânica: técnicas e procedimentos: aprendendo a fazer**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. v. 1.

DIAS, A. G.; COSTA, M. A.; GUIMARÃES, P. I. C. **Guia prático de química orgânica: executando experimentos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. v. 2.

ELREMONT: banco de dados. Disponível em: <http://www.elremont.ru/stirm/st_eng/stmeng_ind.php>. Acesso em: 20 nov. 2010.

FIJTEN, M. W. M. et al. Synthesis and structure-property relationships of random and block copolymers: a direct comparison for copoly(2-oxazoline)s. **Macromolecules**, n. 40, p. 5879, 2007.

FLORES, V. O. K. et al. Acilação de resina comercial empregando irradiação por microondas. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28, 2005. Poços de Caldas. **Livro de resumos...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2005.

FORTUNY, M. et al. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1553, 2008.

FRUMP, J. A. Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications. **Chemical Reviews**, v. 71, n. 5, p. 483-504, 1971.

GALEMA, S. A. Microwave chemistry. **Chemical Society Reviews**, n. 26, p. 233, 1997.

GEDYE, R. et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedrom Letters**, n. 27, p. 279, 1986.

GIACOMELLI, G.; DE LUCA, D.; PORCHEDU, A. A method for generating nitrile oxides from nitroalkanes: a microwave assisted route for isoxazoles. **Tetrahedron**, n. 59, p. 5437, 2003.

GIGUERE, R. J. et al. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedrom Letters**, n. 27, p. 4945, 1986.

GORETZKI, C. et al. Green polymer chemistry: Microwave-assisted single-step synthesis of various (meth)acrylamides and poly(meth)acrylamides directly from (meth)acrylic acid and amines. **Macromolecular Rapid Communications**, n. 25, p. 513, 2004.

GRAEBIN, C. S.; EIFLER-LIMA, V. L. Uso do forno de micro-ondas na síntese orgânica em fase sólida. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 73, 2005.

GUERRERO-SANCHEZ, C.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Fast and "green" living cationic ring opening polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline in ionic liquids under microwave irradiation. **Chemical Communications**, p. 3797, 2006.

GUIMARÃES, P. I. C. **Síntese e caracterização de polímeros obtidos a partir da 2-fenil-2-oxazolína**. 1995. 168f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

GUIMARÃES, P. I. C. Estudo da influência dos iniciadores na polimerização da 2-fenil-2-oxazolína. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 4, p. 224, 2000.

HAYES, B. L. **Microwave synthesis: chemistry at the speed of light**. Matthews: CEM, 2003.

HITTER, R.; SINNWELL, S. Microwave accelerate polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 26, p. 160, 2005.

HOOGENBOOM, R. SCHUBERT, U. S. a Accelerating the living polymerization of 2-nonyl-2-oxazoline by implementing a microwave synthesizer into a high-throughput experimentation workflow. **Journal of Combinatorial Chemistry**, n. 7, p. 10, 2005.

_____. *b* Microwave-assisted cationic ring-opening polymerization of a soy-based 2-oxazoline monomer. **Green Chemistry**, n. 8, p. 895, 2006.

_____. *c* Microwave-assisted cationic ring-opening polymerization of 2-oxazolines: a powerful method for the synthesis of amphiphilic triblock copolymers. **Macromolecules**, n. 39, p. 4719, 2006.

_____. *d* Microwave-assisted synthesis and micellization behavior of soy-based copoly(2-oxazoline)s. **Colloid and Polymer Science**, n. 284, p. 1313, 2006.

_____. *e* Accelerated pressure synthesis and characterization of 2-oxazoline block copolymers. **Polymer Science**, n. 47, p. 75, 2006.

_____. Synthesis and aqueous micellization of amphiphilic tetrablock ter and quaterpoly(2-oxazoline)s. **Macromolecules**, n. 40, p. 2837, 2007.

IANNELLI, M.; ALUPEI, V.; RITTER, H. Selective microwave-accelerated synthesis and polymerization of chiral methacrylamide directly from methacrylic acid and (R)-1-phenyl-ethylamine. **Tetrahedron**, n. 61, p. 1509, 2005.

IANNELLI, M.; RITTER, H. Microwave-assisted direct synthesis and polymerization of chiral acrylamide. **Macromolecular Chemistry and Physics**, n. 206, p. 349, 2005.

ICMMO: banco de dados. Disponível em: <<http://www.icmo.u-psud.fr>>. Acesso em: 20 nov. 2009.

IM BRASIL: banco de dados. Disponível em: <<http://www.irradiacaodemicroondas.com.br/links.html>>. Acesso em: 20 nov. 2009.

JHAVERI, S. B.; CARTER, K. R. Disubstituted polyacetylene brushes grow via surface-directed tungsten-catalyzed polymerization. **Langmuir**, n. 23, p. 8288, 2007.

KANTEKIN, H.; BİYİKLİOĞLU, Z. Synthesis and characterization of new polymeric phthalocyanines substituted with pyridine through methyleneoxy bridges by microwave irradiation. **Dyes and Pigments**, n. 77, p. 432, 2008.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. **Practical microwave synthesis for organic chemistry**: strategies, instruments, and protocols. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009.

KATRITZKY, A. R.; SINGH, S. K. Microwave-assisted heterocyclic synthesis. **Arkivoc**, n. XIII, p. 68, 2003.

KEKI, S. et al. Fast microwave-mediated bulk polycondensation of d,l-lactic acid. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 22, n. 13, p. 1063, 2001.

KEMPE, K. et al. Rational design of an amorphous poly(2-oxazoline) with a low glass-transition temperature: Monomer synthesis, copolymerization, and properties. **Macromolecules**, n. 43, p. 4098, 2010.

KOOPMANS, C. et al. Microwave-assisted polymer chemistry: Heck-reaction, transesterification, Baeyer-Villiger oxidation, oxazoline polymerization, acrylamides, and porous materials. **Tetrahedron**, v. 62, p. 4709, 2006.

LENARDÃO, J. E. et al. "Green chemistry": Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p.123, 2003.

LIAO, L.; ZHANG, C.; GONG, S. Rapid synthesis of poly(trimethylene carbonate) by microwave-assisted ring-opening polymerization. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4289, 2007.

LIDSTRÖM, P. et al. Microwave assisted organic synthesis – a review. **Tetrahedron**, v. 57, p. 9225, 2001.

LOUPY, A. et al. New solvent-free organic synthesis using focused microwave. **Synthesis**, p. 1213, 1998.

MAI, I. **Utilizando um forno de microondas e um disco rígido de computador como laboratório de Física**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ensino de Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul.

MICROWAVETEC: Microwave chemistry history, 2008. Apresenta informações sobre a história dos micro-ondas. Disponível em: <www.microwavetec.com/history.php>. Acesso em: 23 nov. 2008.

MAINLAND, H. S.: banco de dados. Disponível em: <<http://mainland.cctt.org/istf2008/generators.asp>>. Acesso em: 20 nov. 2010.

MINGOS, M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 20, p. 1, 1991.

NEHLS, B. S.; ASAWAPIROM, U.; FÜLDNER, S.; PREIS, E.; FARRELL, T.; SHERF, U. Semiconducting polymers via microwave-assisted Suzuki and stille cross-coupling reactions. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 4, p. 352, 2004.

_____. Microwave-assisted synthesis of 1,5- and 2,6-linked naphthylene-based ladder polymers. **Macromolecules**, n. 38, p. 687, 2005.

NISHI, M. Studies on the curing of denture base resins with microwave irradiation with particular reference to heat-curing resins. **Journal of Osaka Dental University**, n.1, v.2, p.23, 1968.

OLIVEIRA, A. R. M. et al. Chiral 2-oxazolines: some applications as inducers of asymmetry in organic reactions. **Química Nova**, n. 22, p. 854, 1999.

PAULA, W. V. **Avaliação do Copolímero de Acrilonitrila e 2-Vinil-2-Oxazolina na Eficiência de Inibição de Corrosão Química**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PECORARO, E.; DAVOLOS, R. M.; JAFELICCI, J. M. Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 89, 1997.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. **Tetrahedron**, n. 57, p. 9199, 2001.

PILŚNIAK, M.; TROCHIMCZUK, A. W. Synthesis and characterization of polymeric resins with aliphatic and aromatic amino ligands and their sorption behavior towards gold from ammonium hydroxide solutions. **Reactive and Functional Polymers**, n. 67, p. 1570, 2007.

SADICOFF, B. L.; AMORIM, M. C. V.; MATTOS, M. C. S. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com micro-ondas em reações de polimerização. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 557, 2000.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660, 2002.

SCAGLIUSI, S. R. **Estudo do reaproveitamento da borracha de cloropreno pela aplicação da tecnologia de microondas**. 2007. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo.

SEELIGER, W. et al. Recente syntheses and reactions of cyclic imidic esters. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 5, p. 875, 1966.

SEPULCHRE, M. et al. Nucleophile-initiated and thermal bulk polymerizations of cyclic trimethylene carbonate in the absence of added catalysts. **Macromolecular Chemistry Physics**, v. 201, n. 13, p. 1405, 2000.

SILVA, C. F.; FERREIRA, F. V.; SOUZA, V. B. C. M. Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 376, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SINNWELL, S.; RITTER, H. Microwave accelerated polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline. **Macromolecular Rapid Communications**, n. 26, p. 160, 2005.

SILVA, M. F.; LACERDA, B. S. P.; JUNIOR, J. J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 103, 2004.

SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS (SDBS): banco de dados. Disponível em: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng>. Acesso em: 5 de jul. 2010.

TANAKA, R. et al. High molecular weight linear poly(ethyleneimine) and poly(N-methylethylenimine). **Macromolecules**, n. 16, p. 849, 1983.

TAMBOLI, S. M.; MHASKE, S. T.; KALE, D. D. Crosslinked polyethylene. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 11, p. 853, 2004.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC). Centro Tecnológico. **Apostila da disciplina conforto ambiental – Iluminação**. Florianópolis, 2000.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR): banco de dados. Disponível em: <<http://www.quimica.ufscar.br/sintese/projmed.html>>. Acesso em: 23 nov. 2008.

VARNA, R. S. Solvent-free organic syntheses. **Green Chemistry**, v. 1, p. 43, 1999.

WIESBROCK, F.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Microwave-assisted polymer synthesis: State-of-the-art and future perspectives. **Macromolecular Rapid Communications**, n. 25, p. 1739, 2004.

WIESBROCK, F. et al. *a* Investigation of the living cationic ring-opening polymerization of 2-methyl, 2-ethyl, 2-nonyl, and 2-phenyl-2-oxazoline in a single-mode microwave reactor. **Macromolecules**, n. 38, p. 5025, 2005.

_____. *b* Microwave-assisted synthesis of a 4²-membered library of diblock copoly(2-oxazoline)s and chain-extended homo poly(2-oxazoline)s and their thermal characterization. **Macromolecules**, n. 38, p. 7957, 2005.

YOON, B. J. et al. Fabrication of flexible carbon nanotube field emitter arrays by direct microwave irradiation on organic polymers substrate. **Journal of American Chemical Society**, n. 127, p. 8234, 2005.

ANEXO A - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da 2-fenil-2-oxazolina, dos polímeros e do ácido benzóico

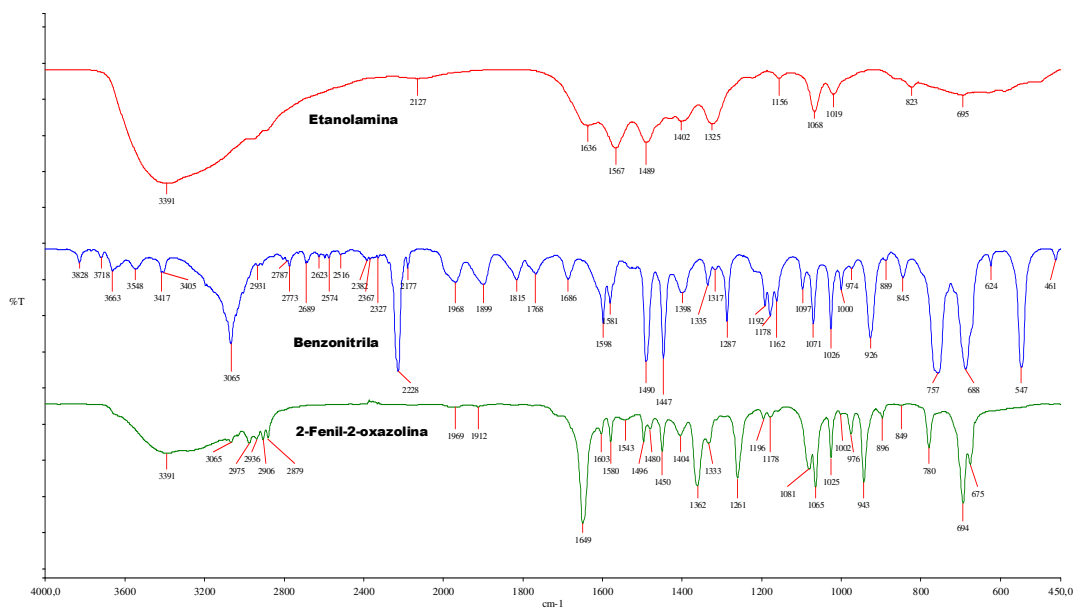


Figura I - Espectro de FTIR da etanolamina, benzonitrila e da 2-fenil-2-oxazolina obtida por método convencional

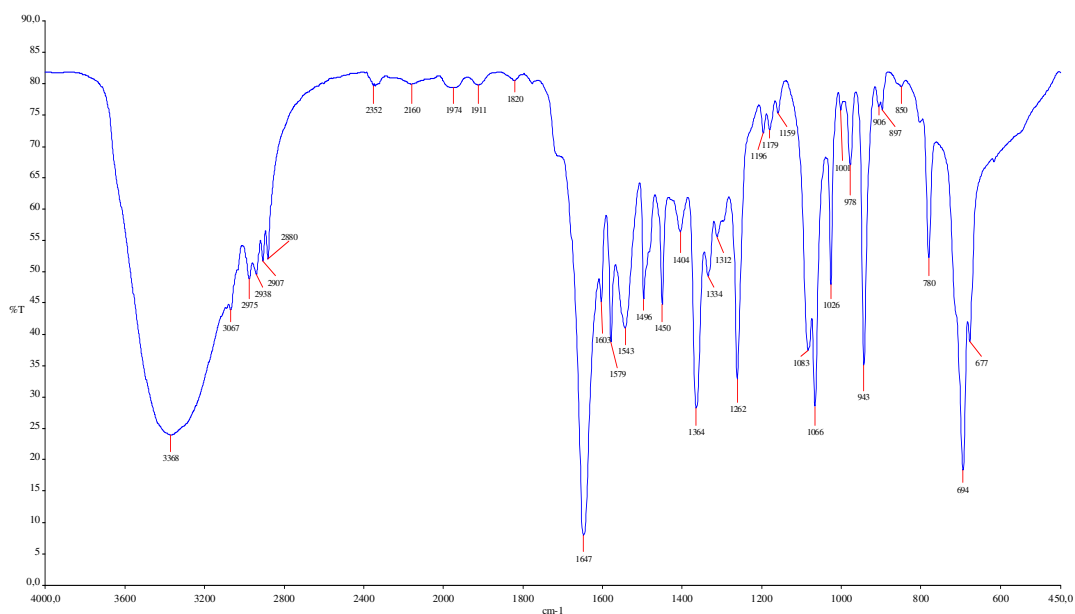


Figura II - Espectro de FTIR da 2-fenil-2-oxazolina obtida por método convencional

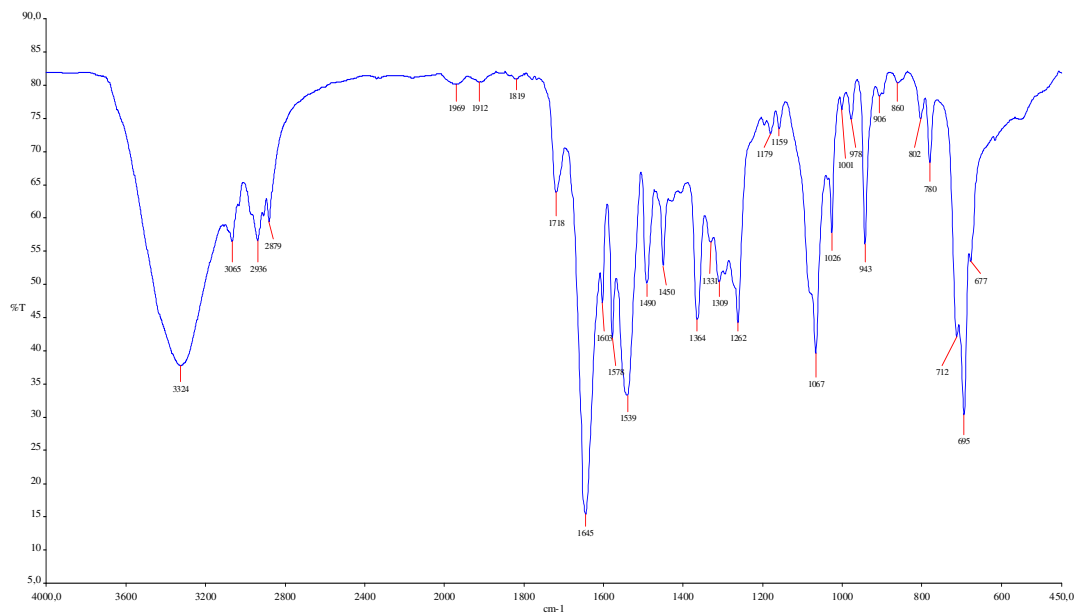


Figura III - Espectro de FTIR da 2-fenil-2-oxazolinona obtida por forno de micro-ondas doméstico por 6 min

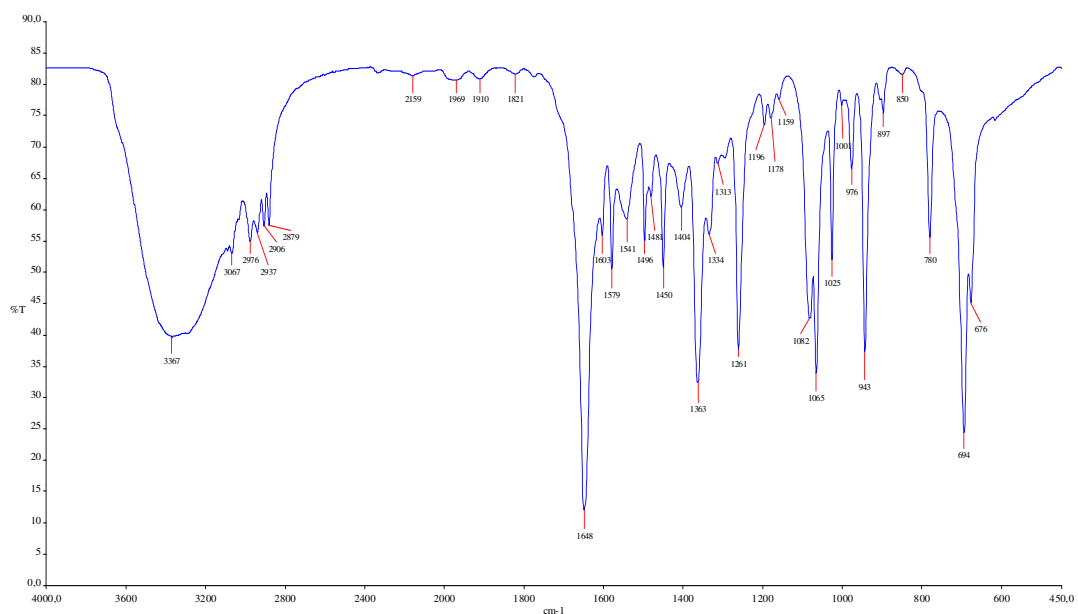


Figura IV - Espectro de FTIR da 2-fenil-2-oxazolinona obtida por reator de micro-ondas monomodo, vaso aberto, por 30 min

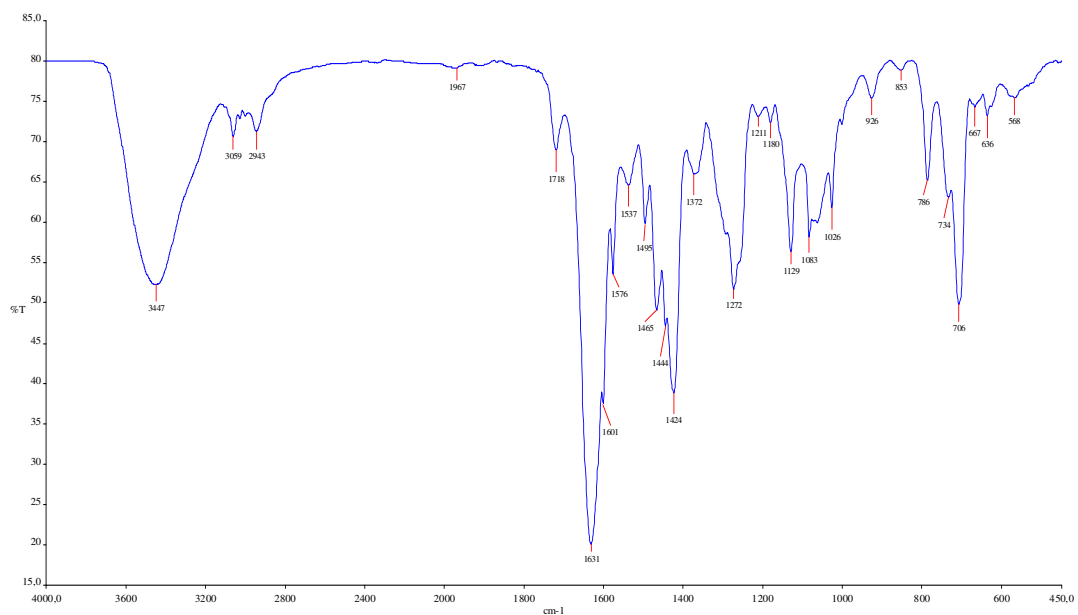


Figura V - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida pelo método convencional com $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

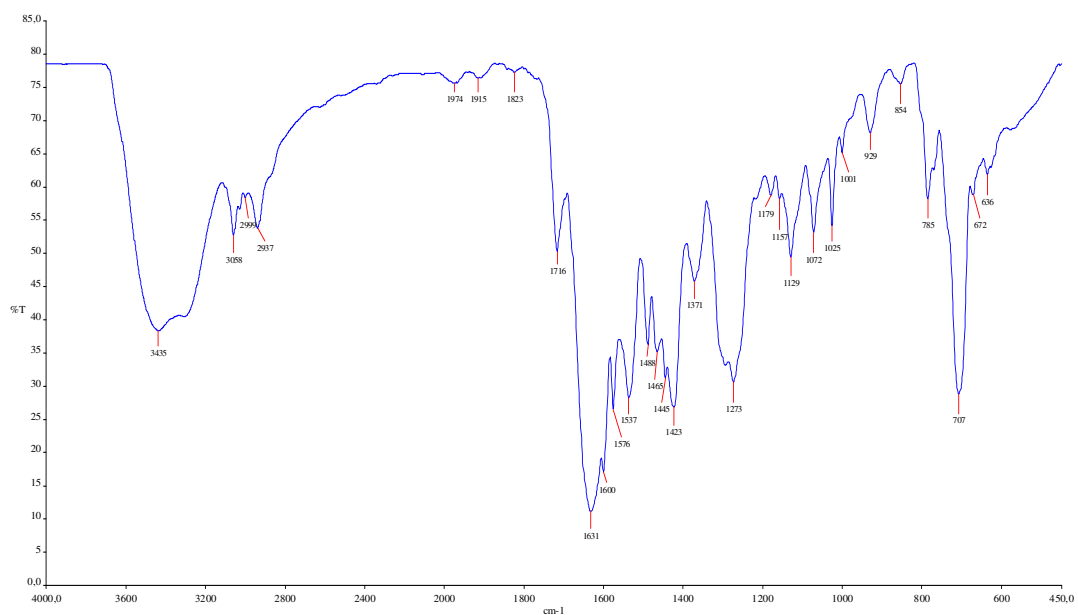


Figura VI - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida por forno de micro-ondas doméstico 15 min com MeI

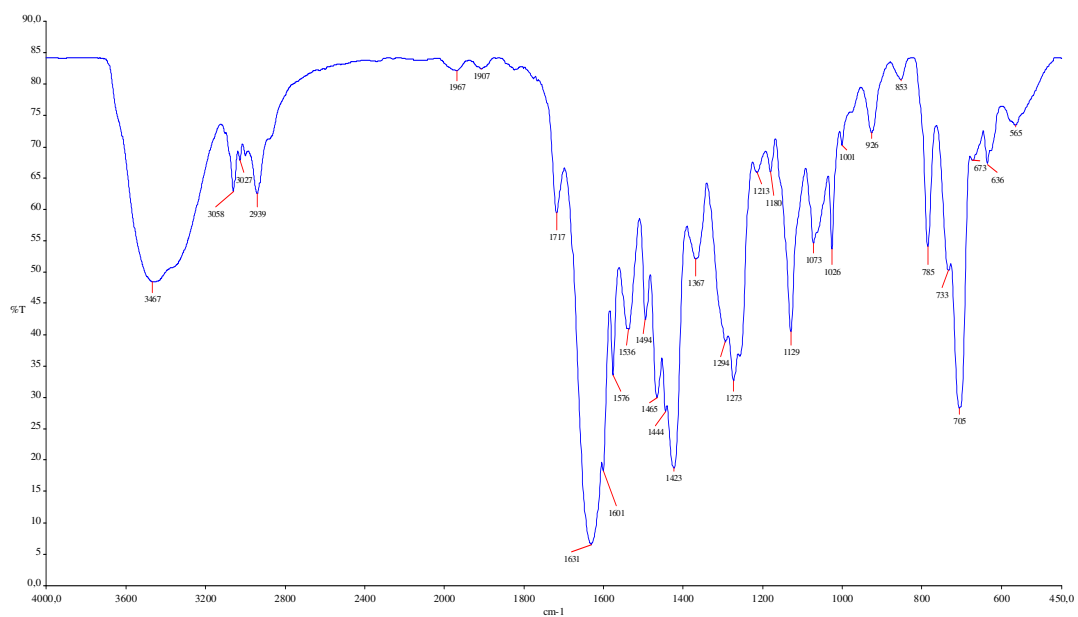


Figura VII - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenimina) obtida por reator de micro-ondas monomodo por 15 min com MeI

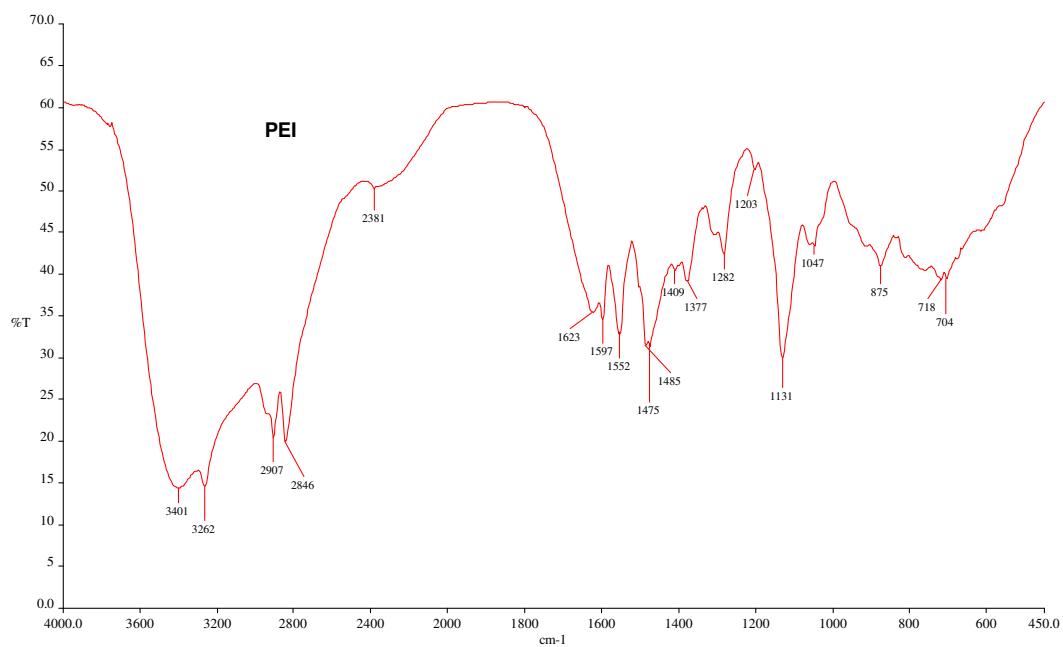


Figura VIII - Espectro de FTIR da polietilenoimina obtida pelo método convencional

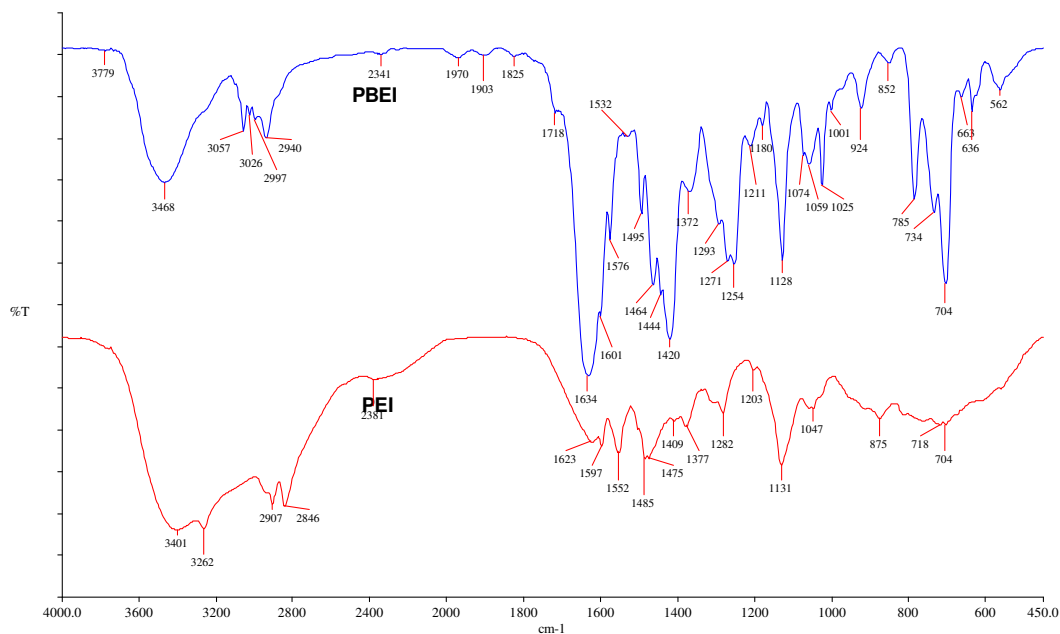


Figura IX - Espectro de FTIR da poli(N-benzoil-etilenimina) obtida por reator de micro-ondas monomodo por 15 min com MeI e da polietilenoimina feita pelo método convencional

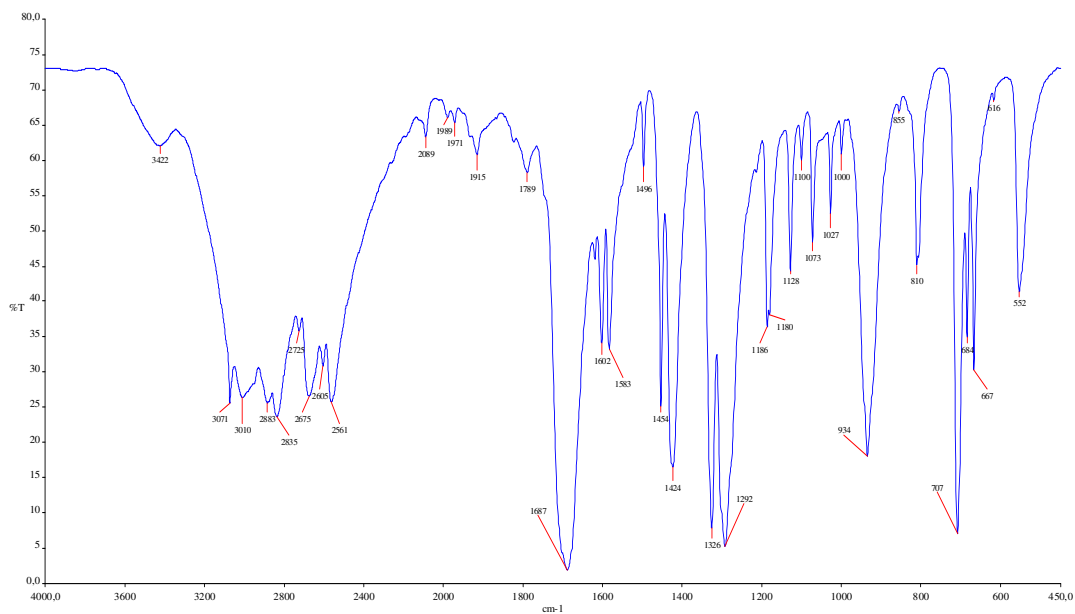


Figura X - Espectro de FTIR do ácido benzóico obtido por reator de micro-ondas monomodo em 20 min

ANEXO B - Espectros de ressonância magnética nuclear de núcleo de hidrogênio da 2-fenil-2-oxazolina, do polímero e do ácido benzóico

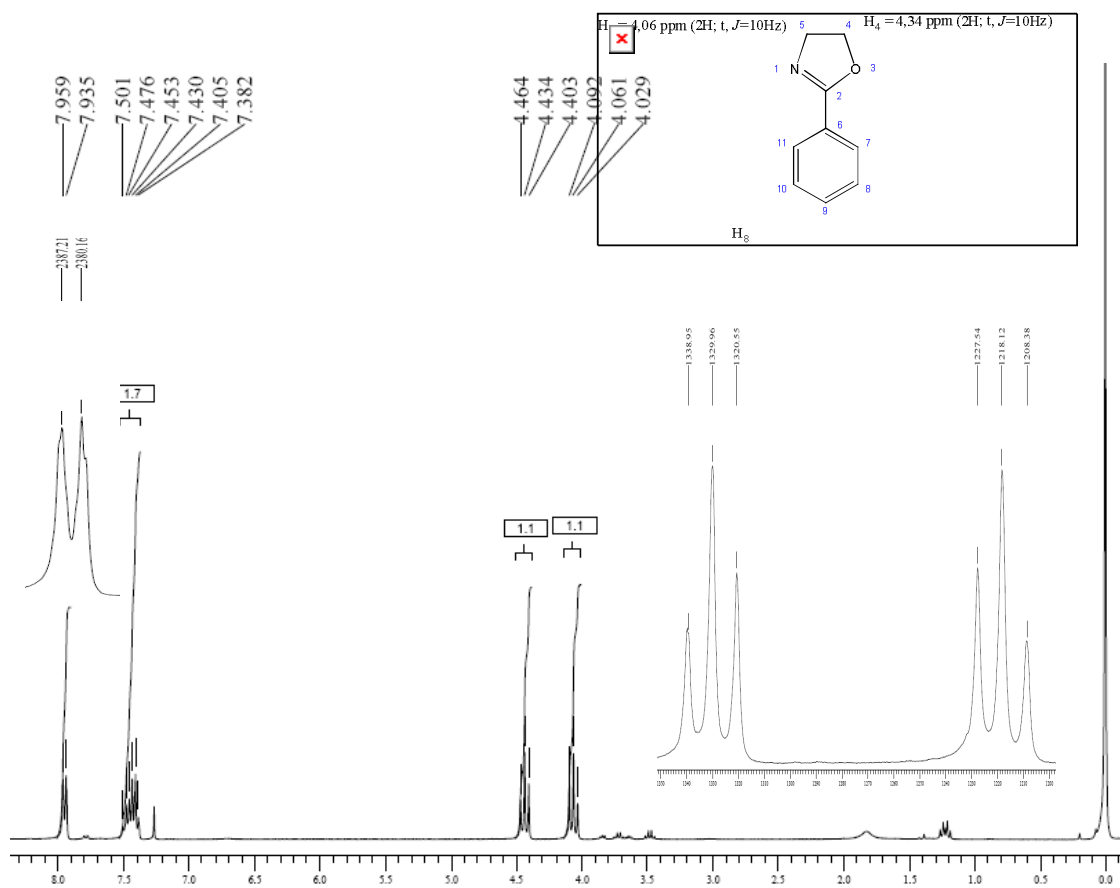


Figura XI - Espectro de RMN- H^1 da 2-fenil-2-oxazolina obtida em forno de micro-ondas doméstico por 6 min

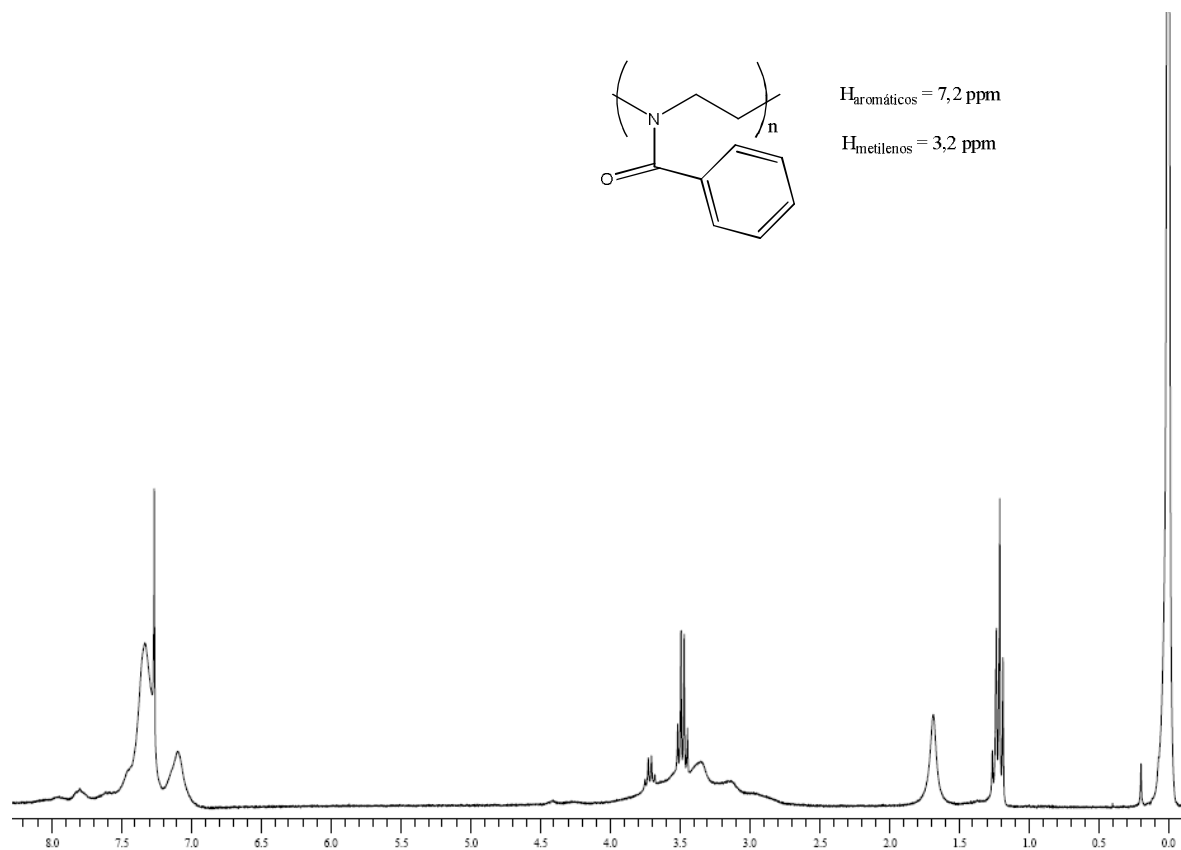


Figura XII - Espectro de RMN- H^1 da poli(N-benzoil-etilenoimina) obtida pelo método convencional com MeI

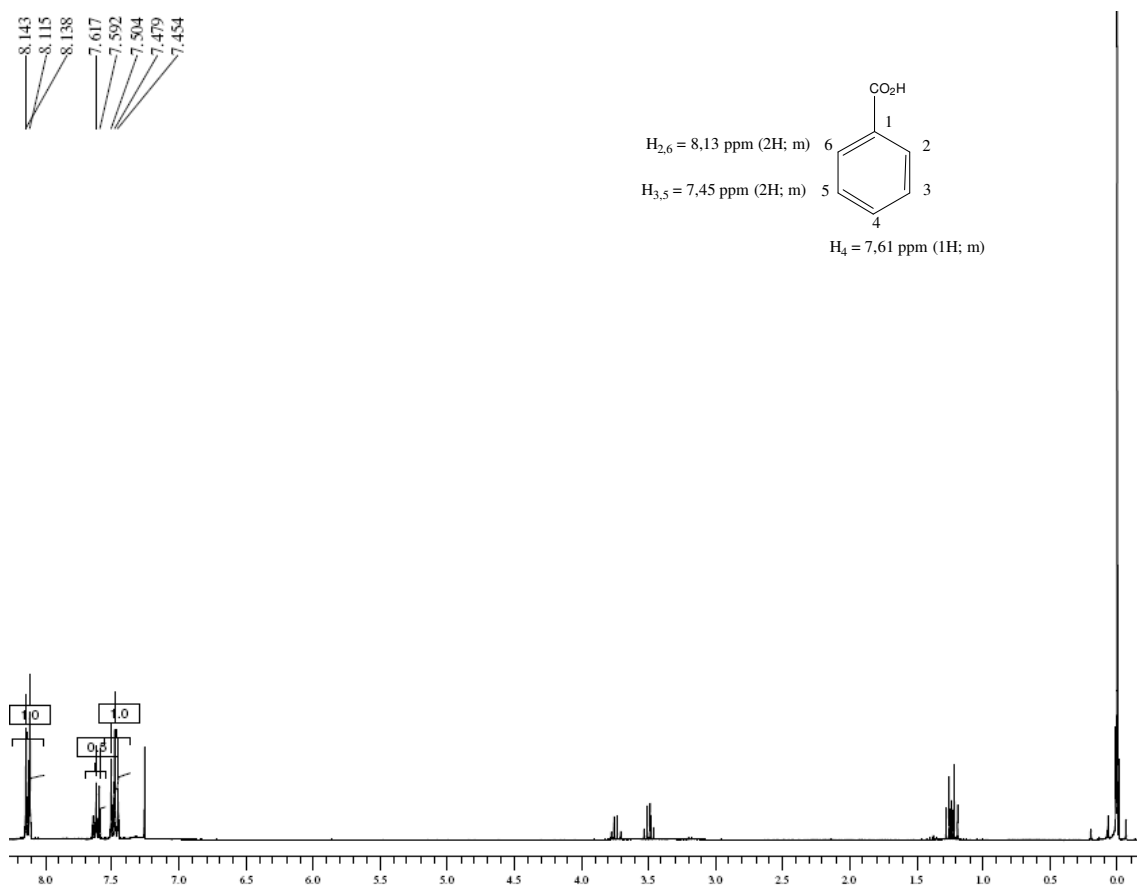


Figura XIII - Espectro de RMN- H^1 do ácido benzóico obtido em reator de micro-ondas monomodo por 20 min

ANEXO C - Relatórios com os parâmetros de temperatura, pressão e potência das sínteses retirados do reator de micro-ondas monomodo CEM

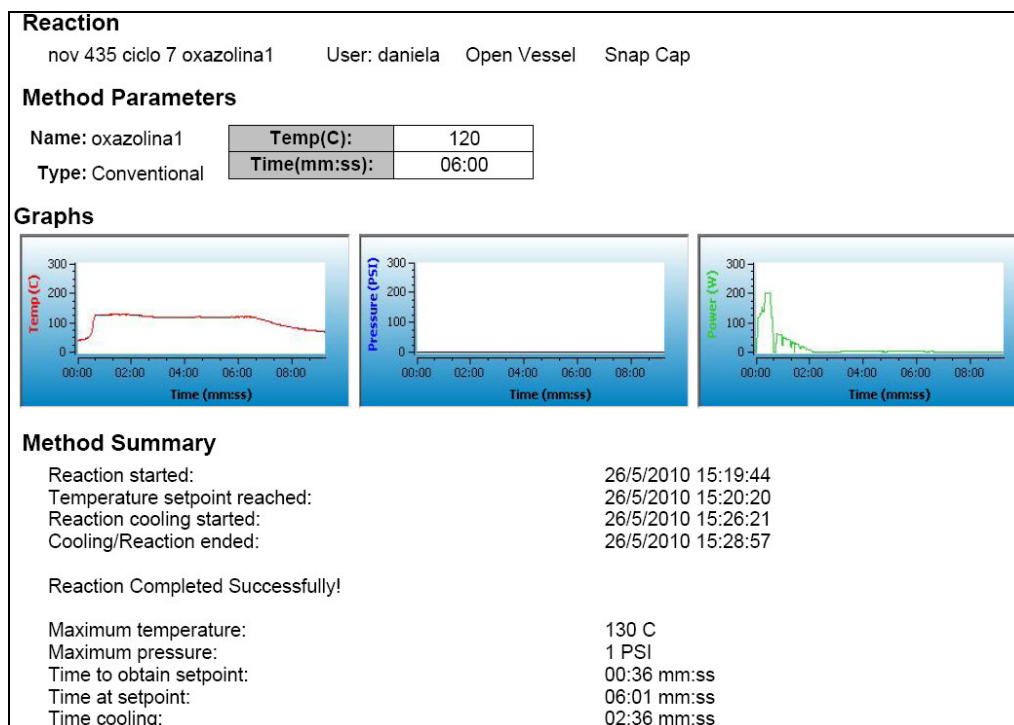


Figura XIV - Relatório da síntese da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 6 min

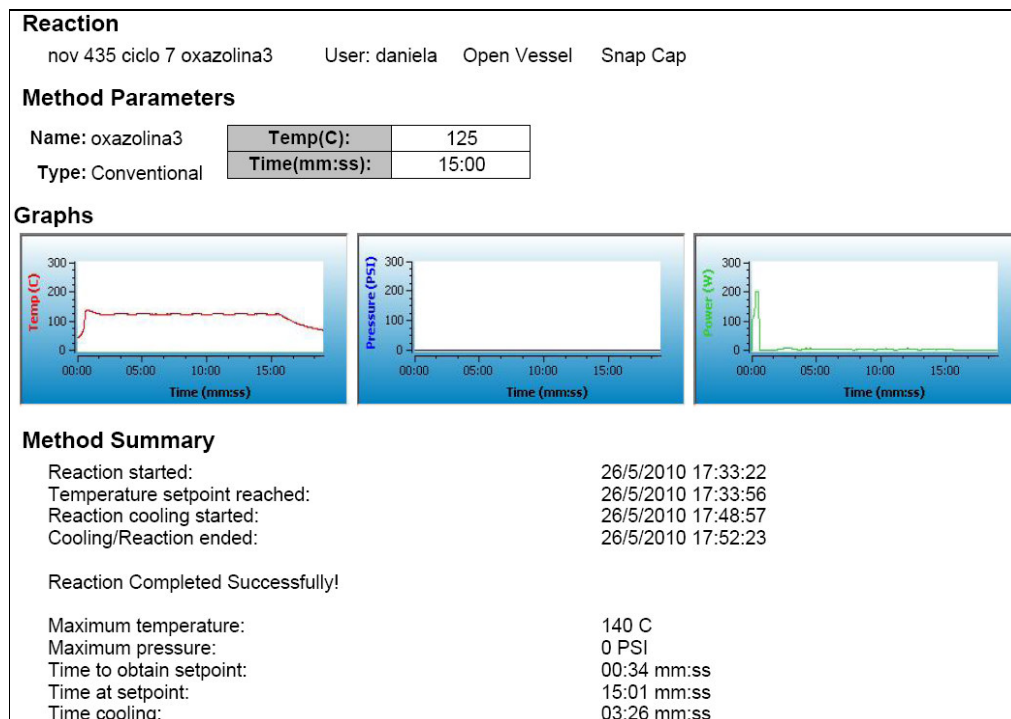


Figura XV - Relatório da síntese 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min

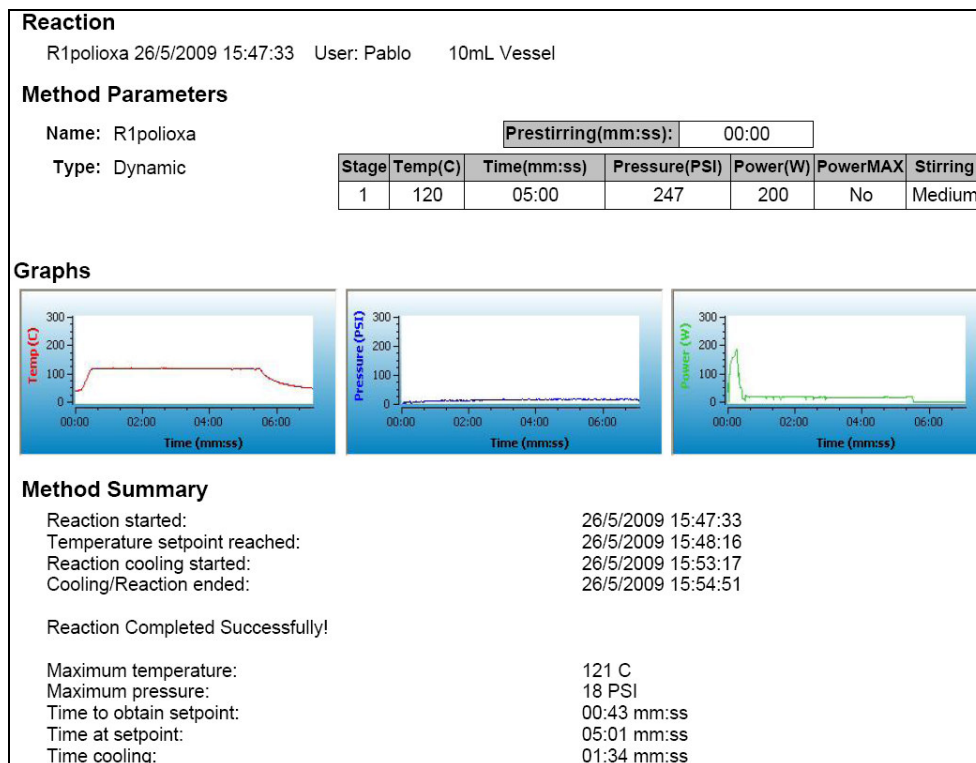


Figura XVI - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 5 min - MeI

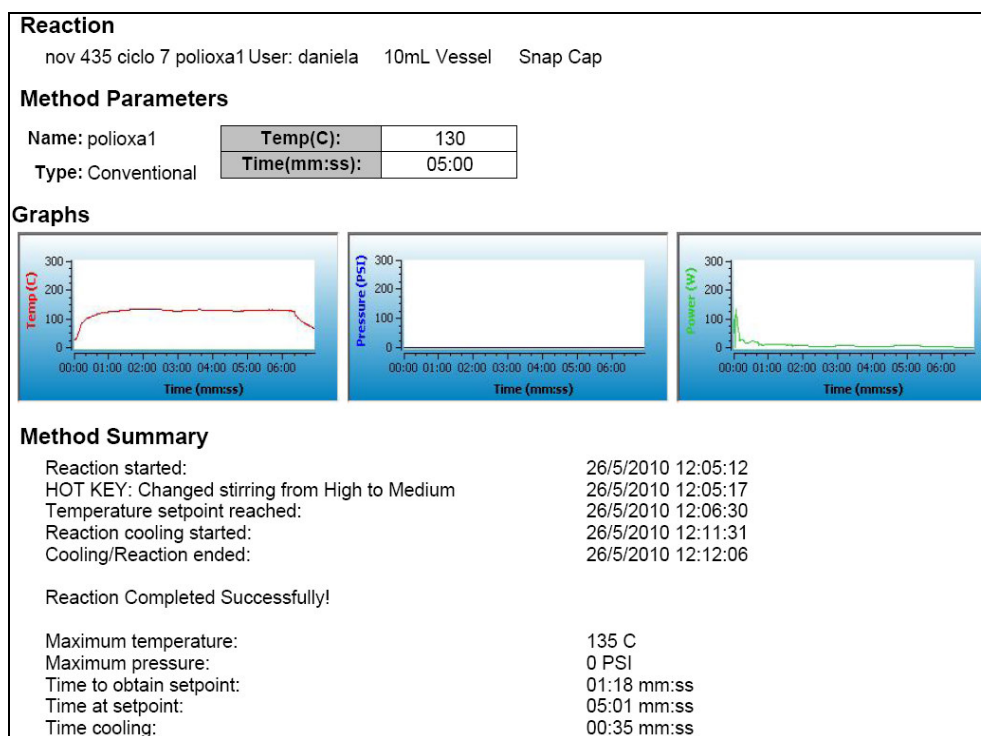


Figura XVII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 5 min - BF₃

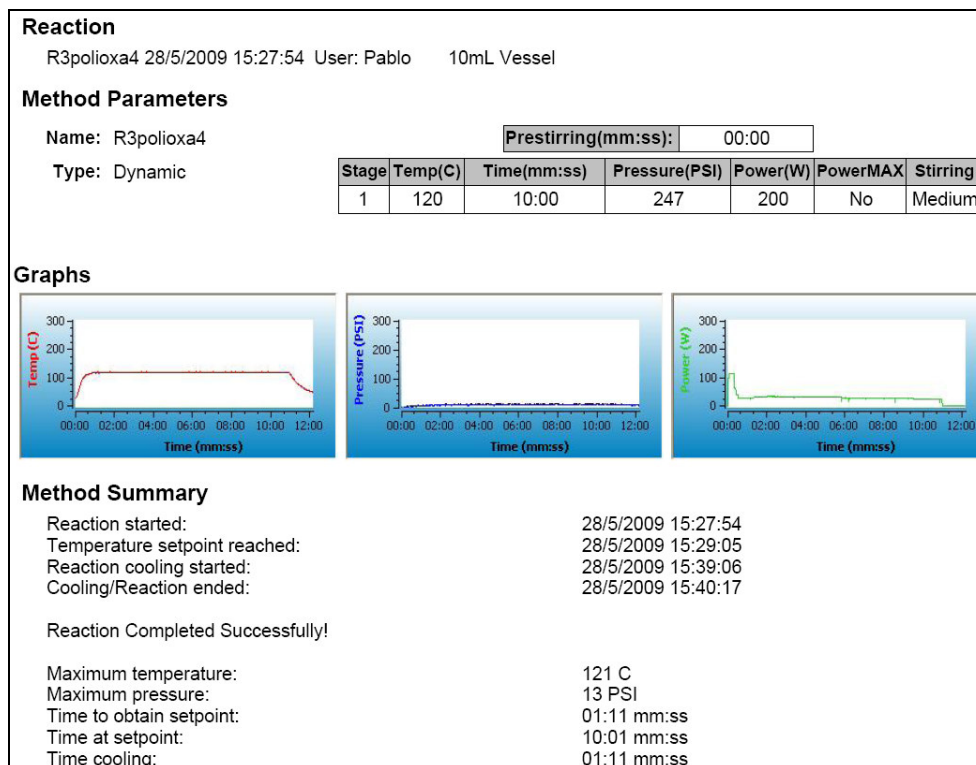


Figura XVIII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 10 min - MeI

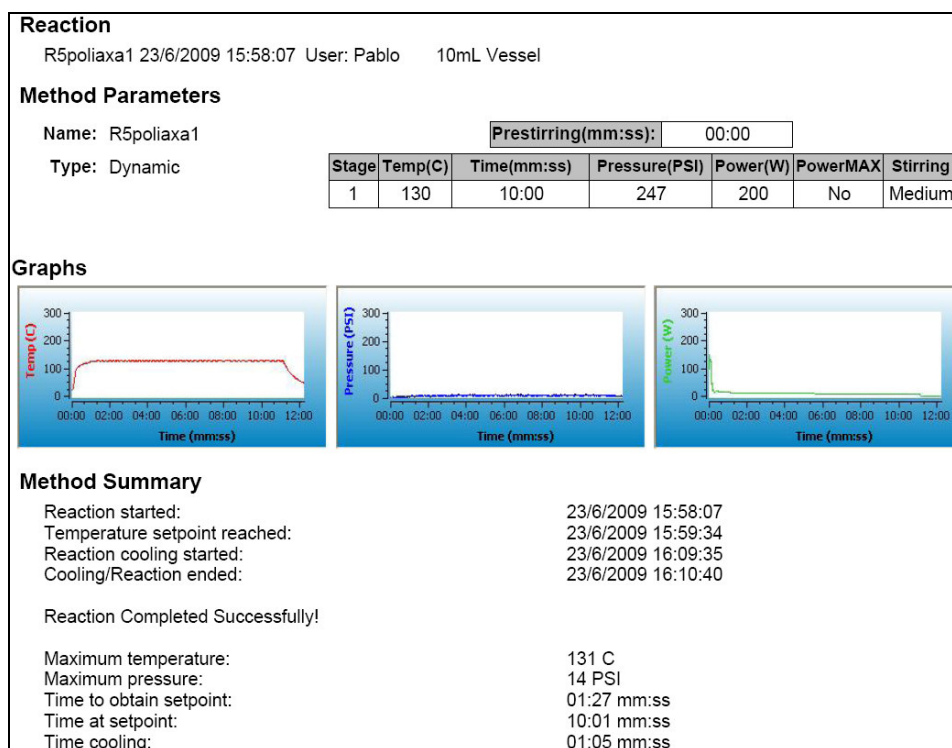


Figura XIX - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 10 min - BF₃.Et₂O

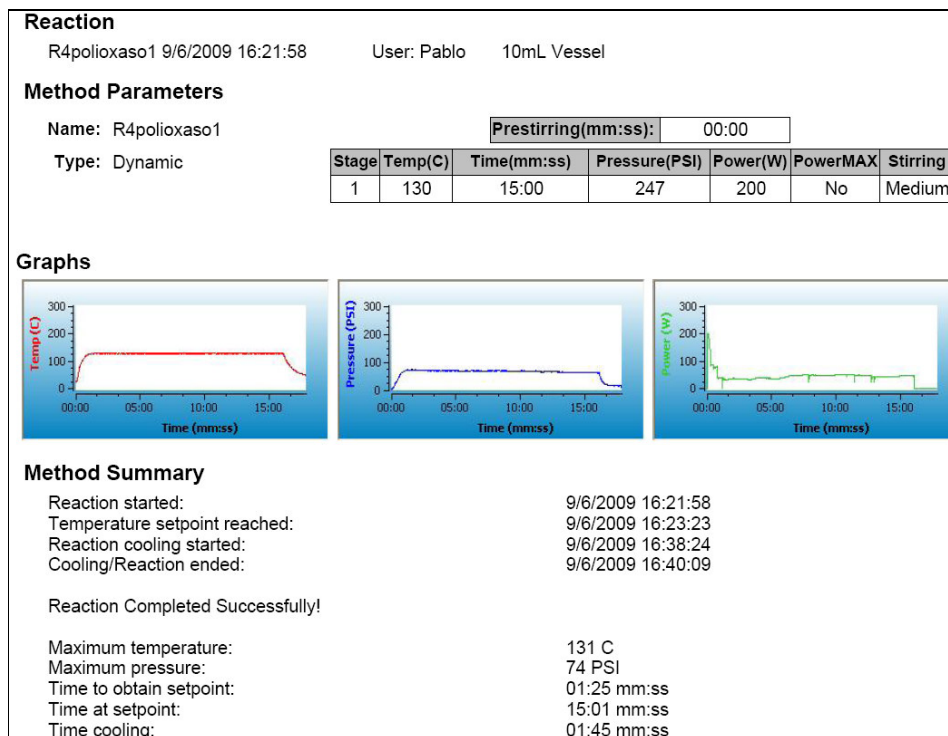


Figura XX - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 15 min - MeI

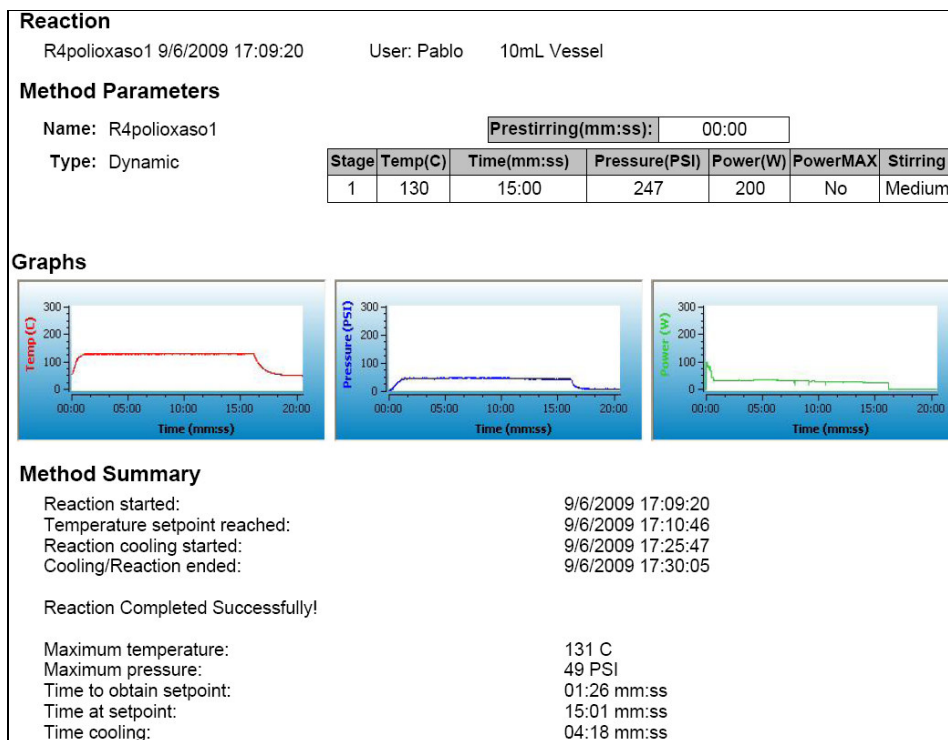


Figura XXI - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 15 min - BF₃.Et₂O

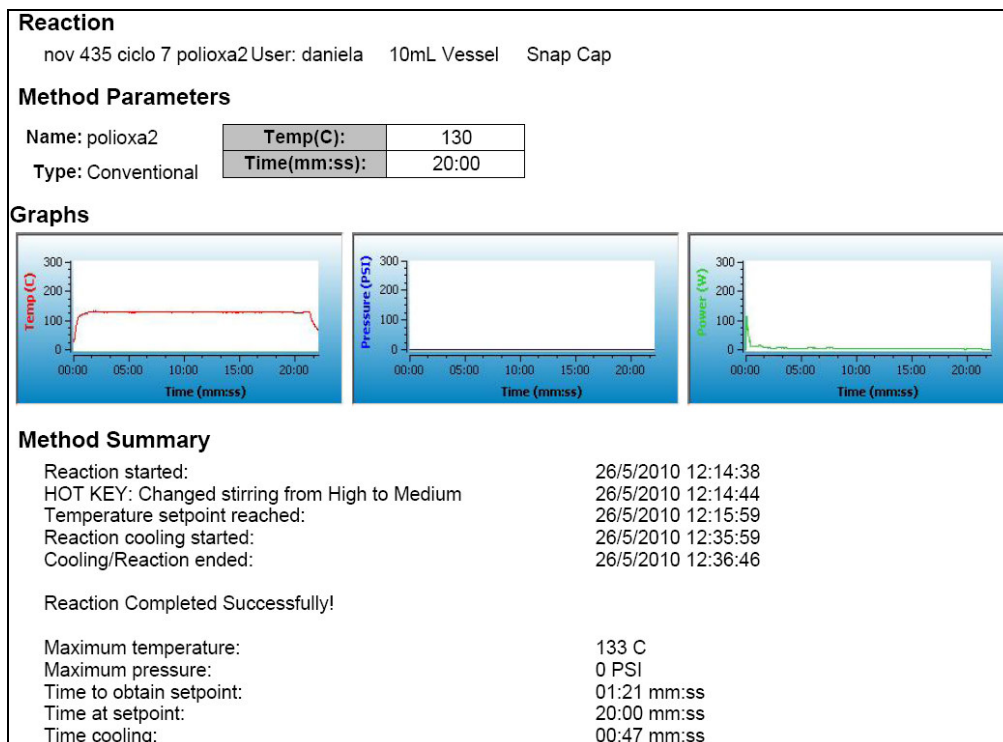


Figura XXII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 20 min - Mel

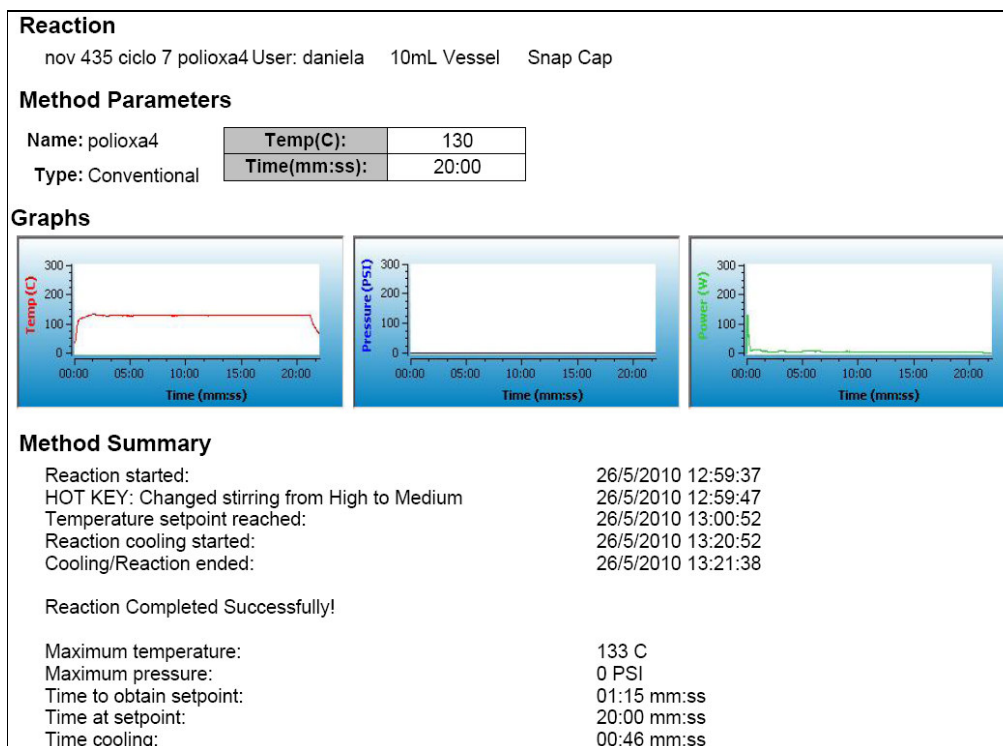


Figura XXIII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 20 min - BF₃.Et₂O

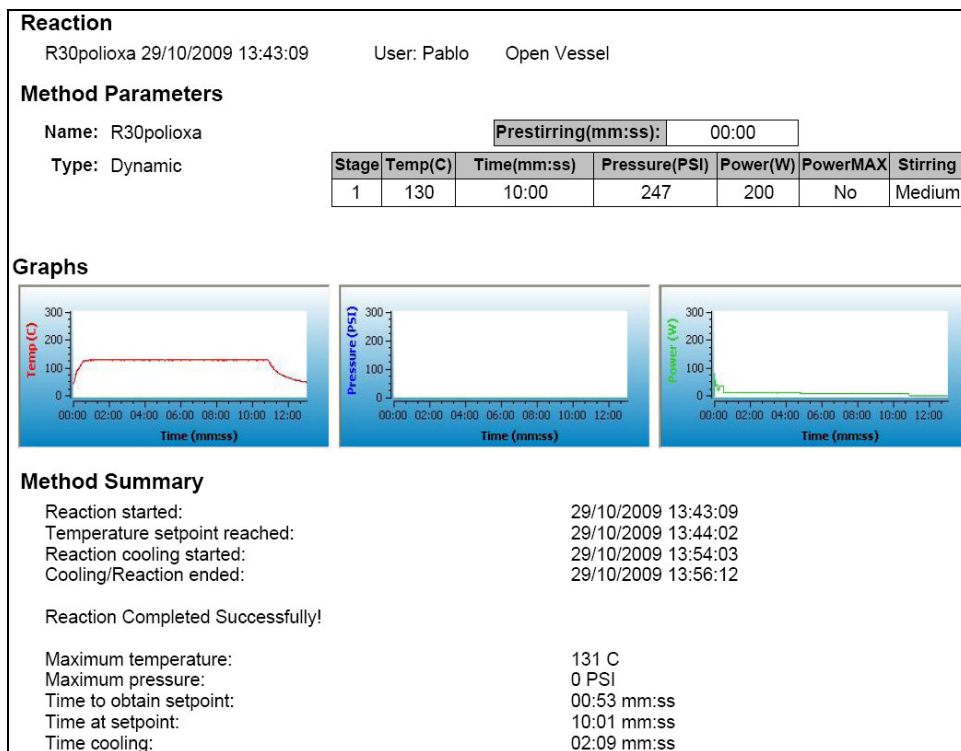


Figura XXIV - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolína (VA) - 10 min - MeI

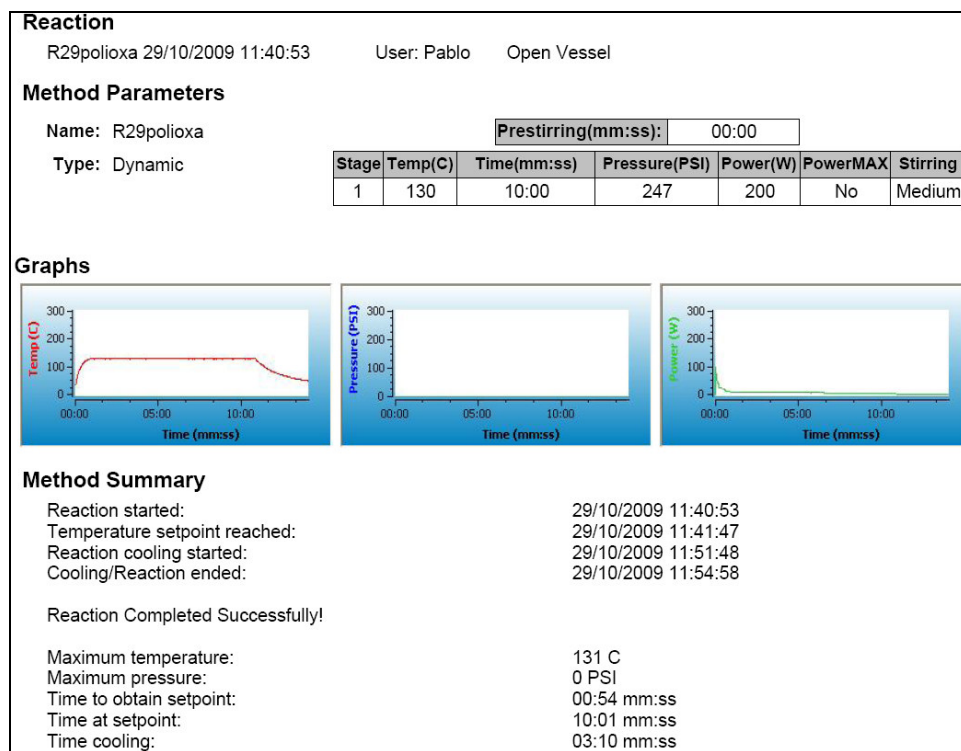


Figura XXV - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolína (VA) - 10 min - BF₃.Et₂O

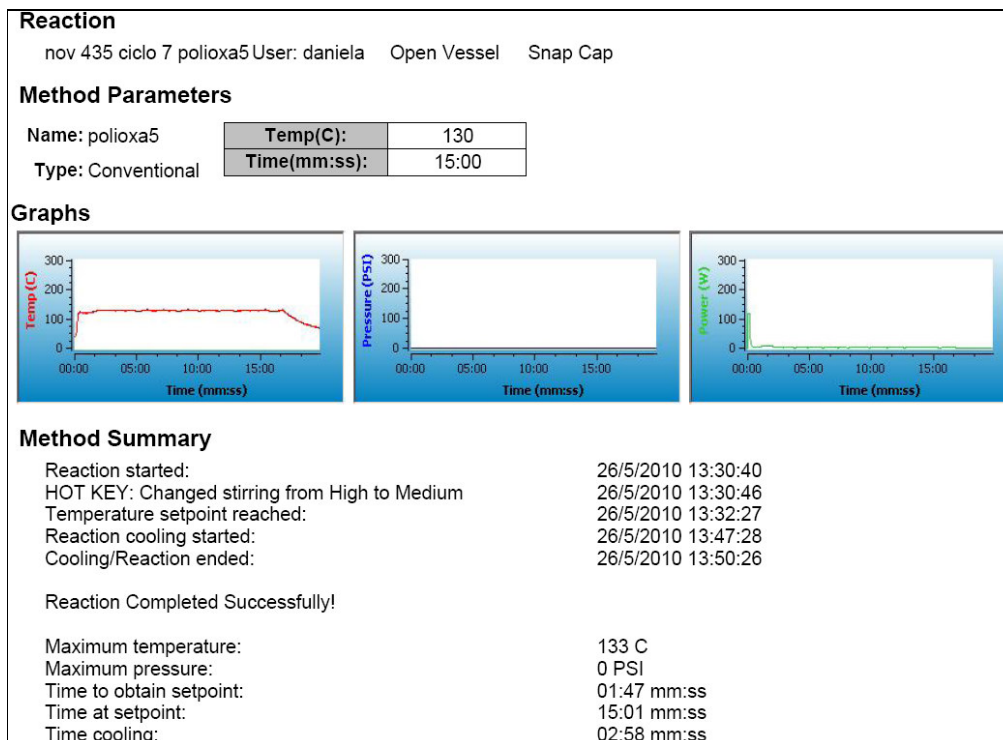


Figura XXVI - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min - MeI

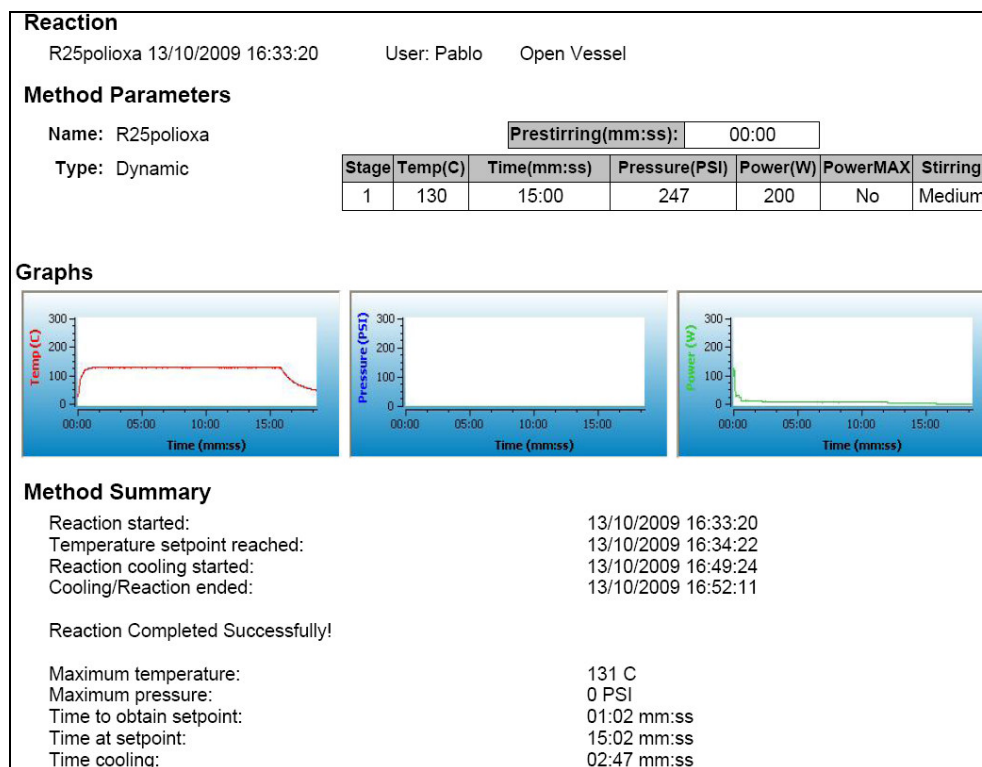


Figura XXVII - Relatório da polimerização em massa da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min - BF₃.Et₂O

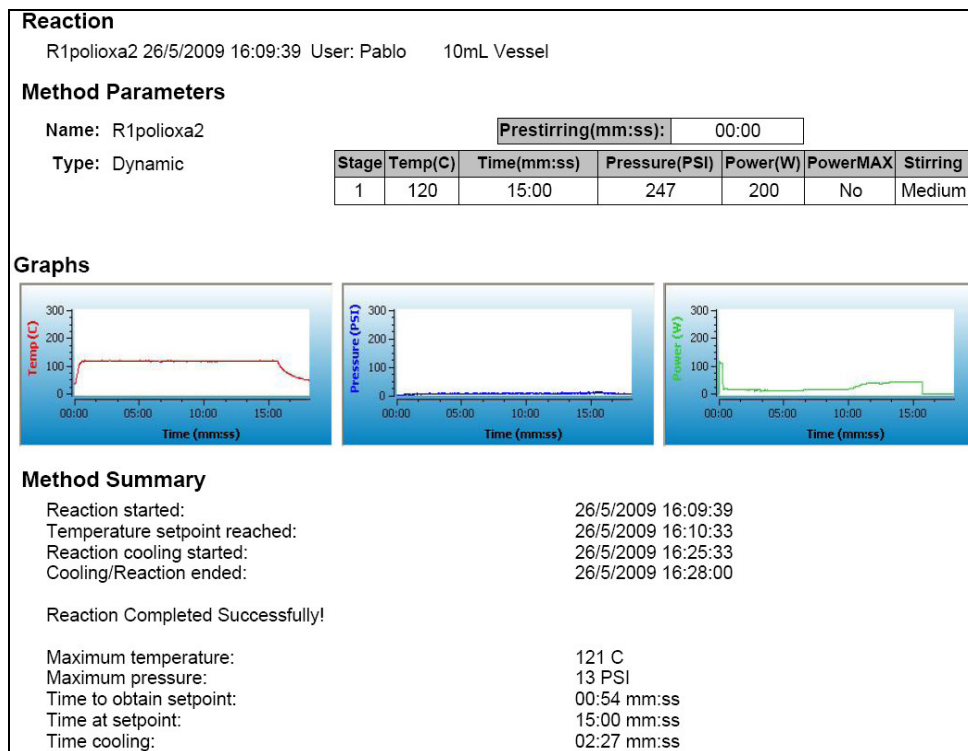


Figura XXVIII - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 15 min - Mel

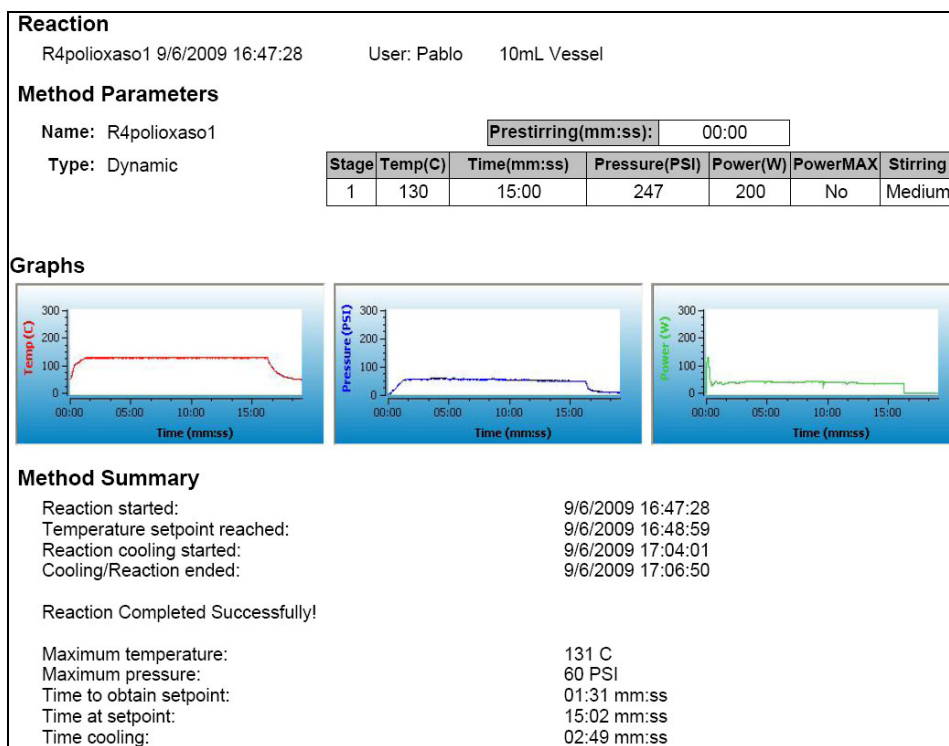
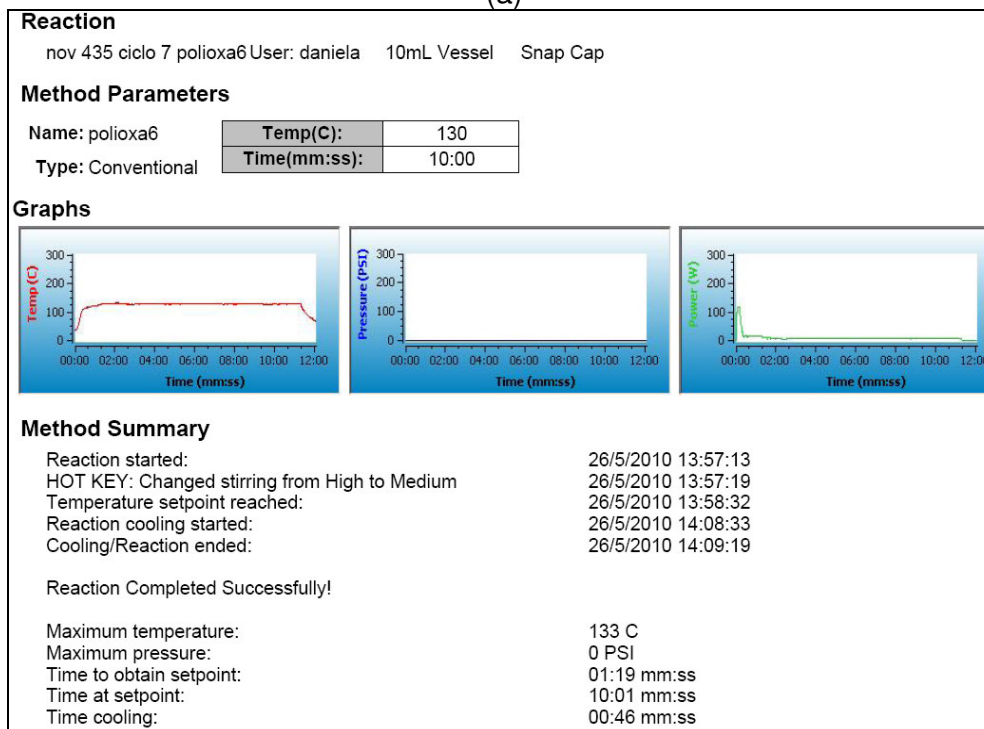
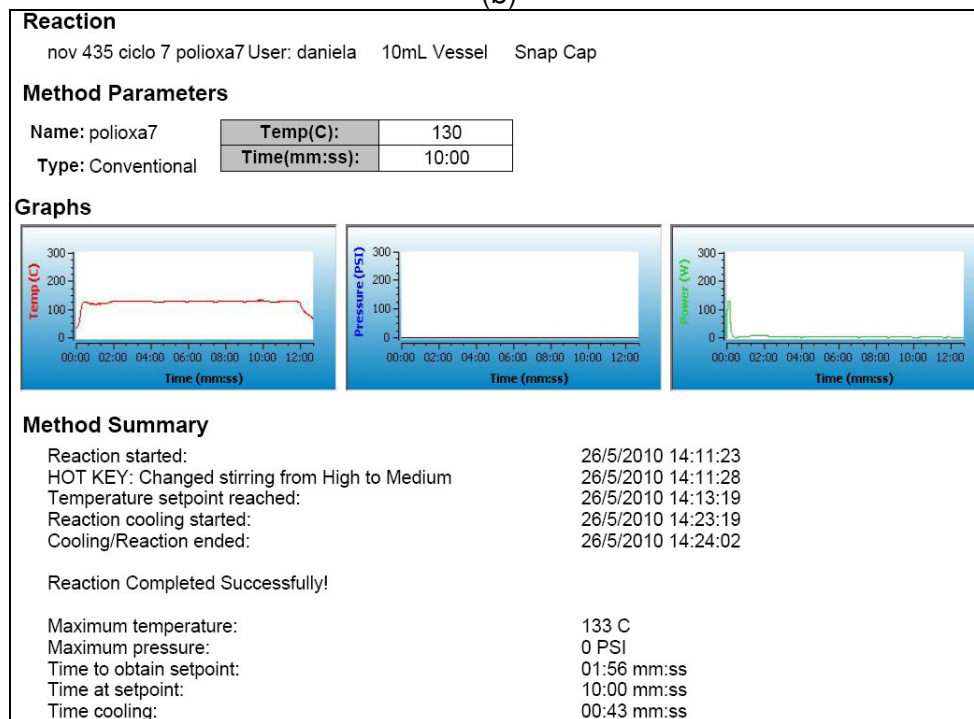


Figura XXIX - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina (VA) - 15 min - BF₃.Et₂O

(a)



(b)



(c)

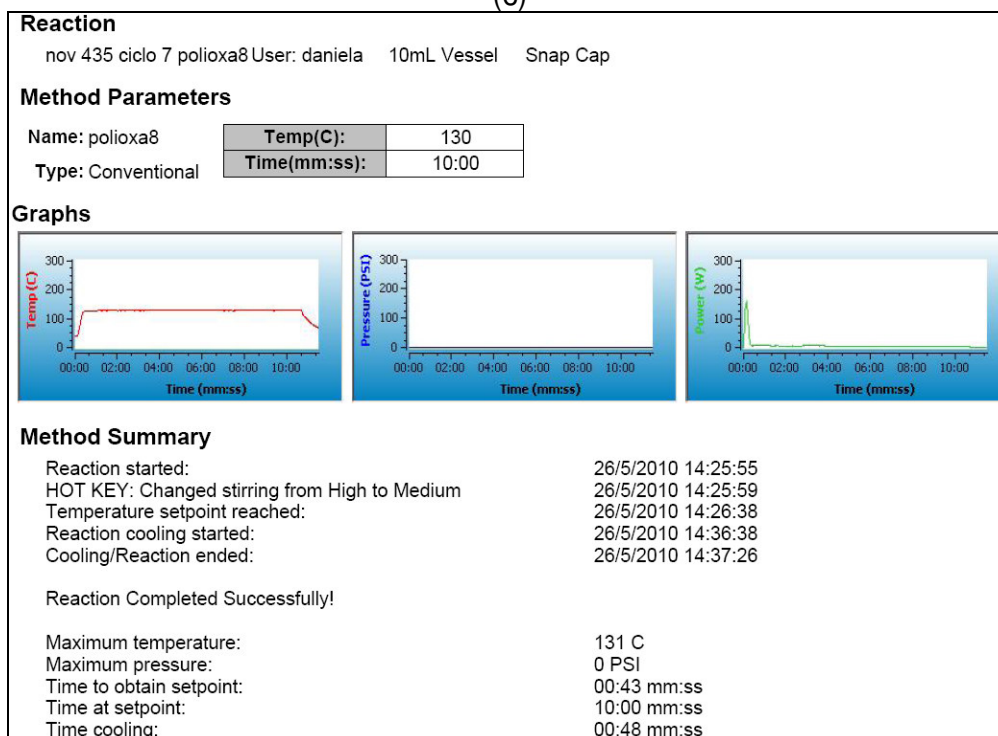
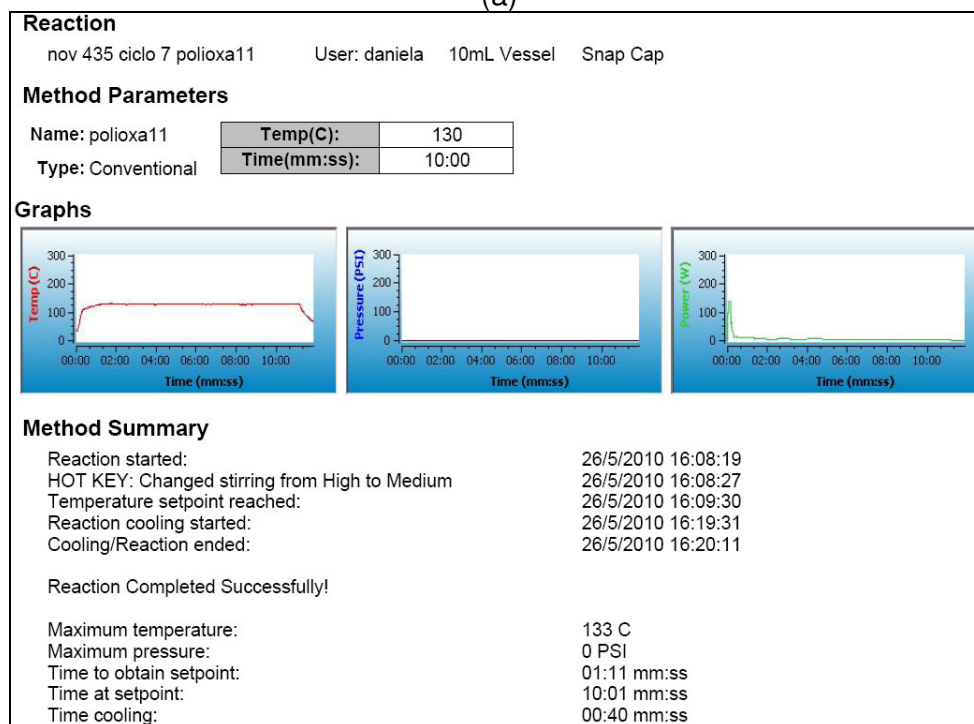
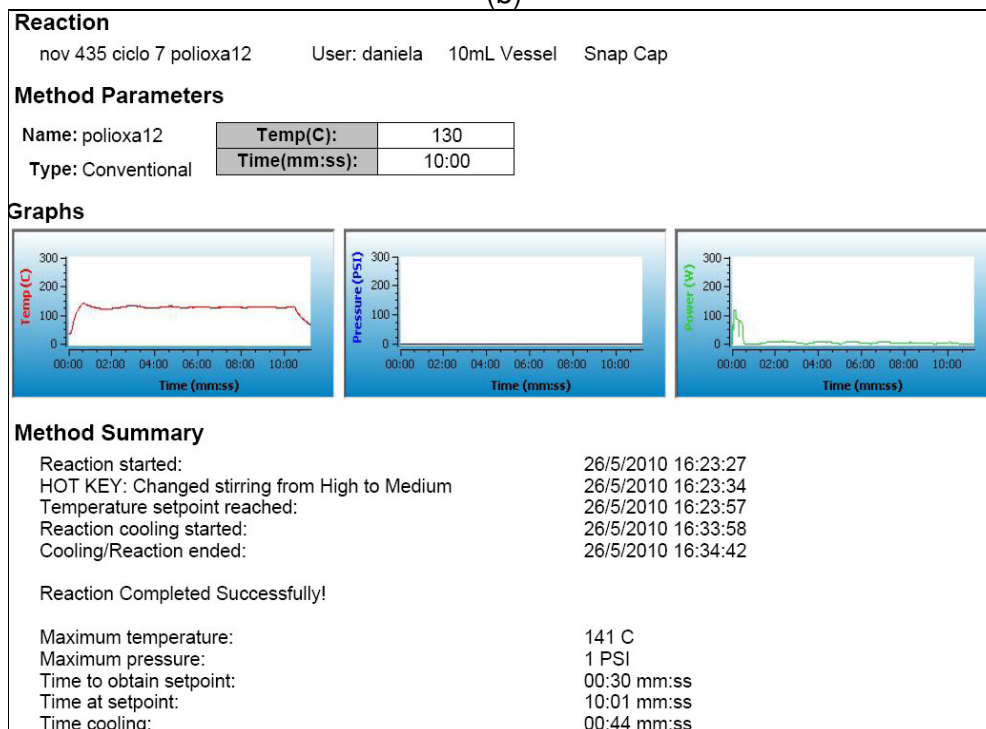


Figura XXX - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolína (VF) - 30 min (3 aquecimentos sucessivos de 10 min - a, b, c) - Mel

(a)



(b)



(c)

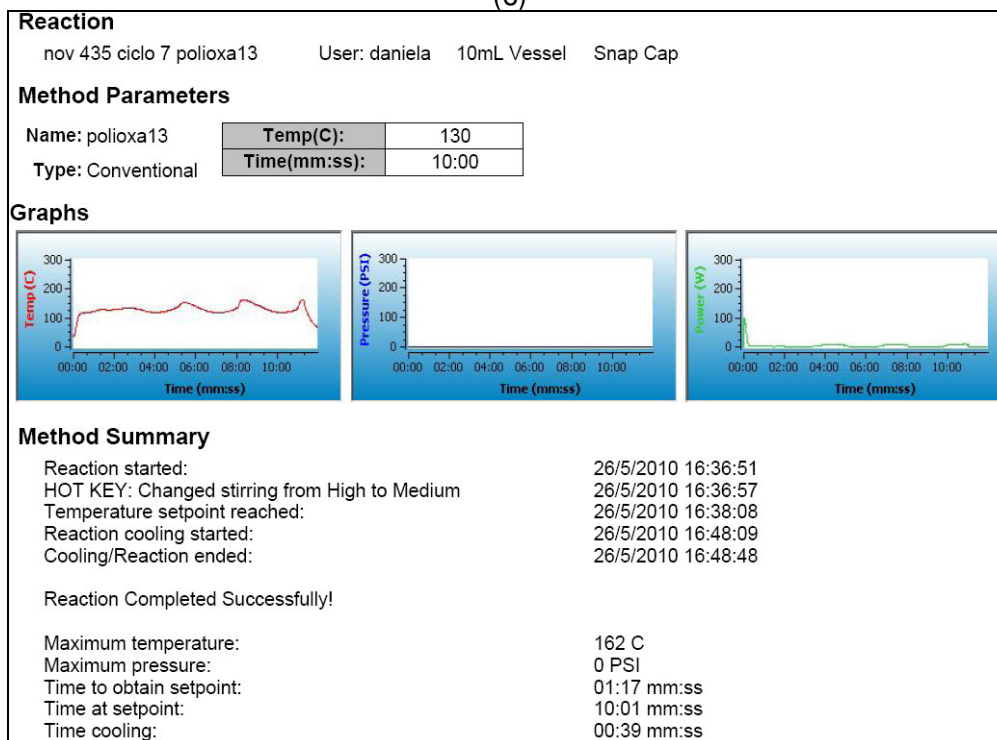


Figura XXXI - Relatório da polimerização em solução da 2-fenil-2-oxazolina (VF) - 30 min (3 aquecimentos sucessivos de 10 min - a, b, c) - $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

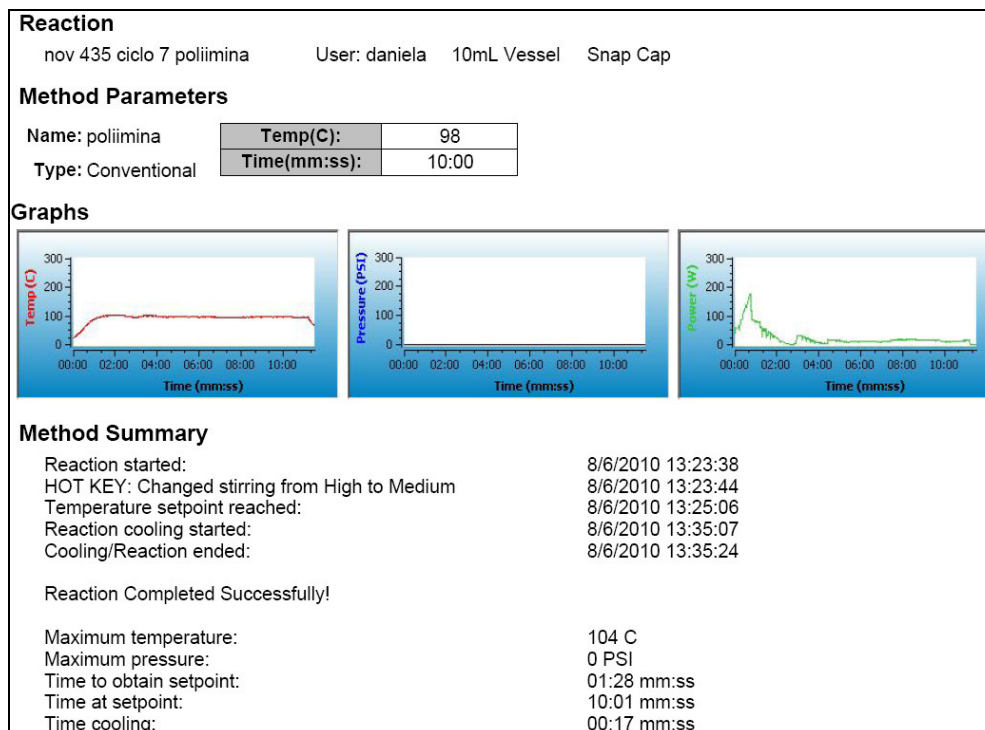


Figura XXXII - Relatório da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (VF) - 10 min

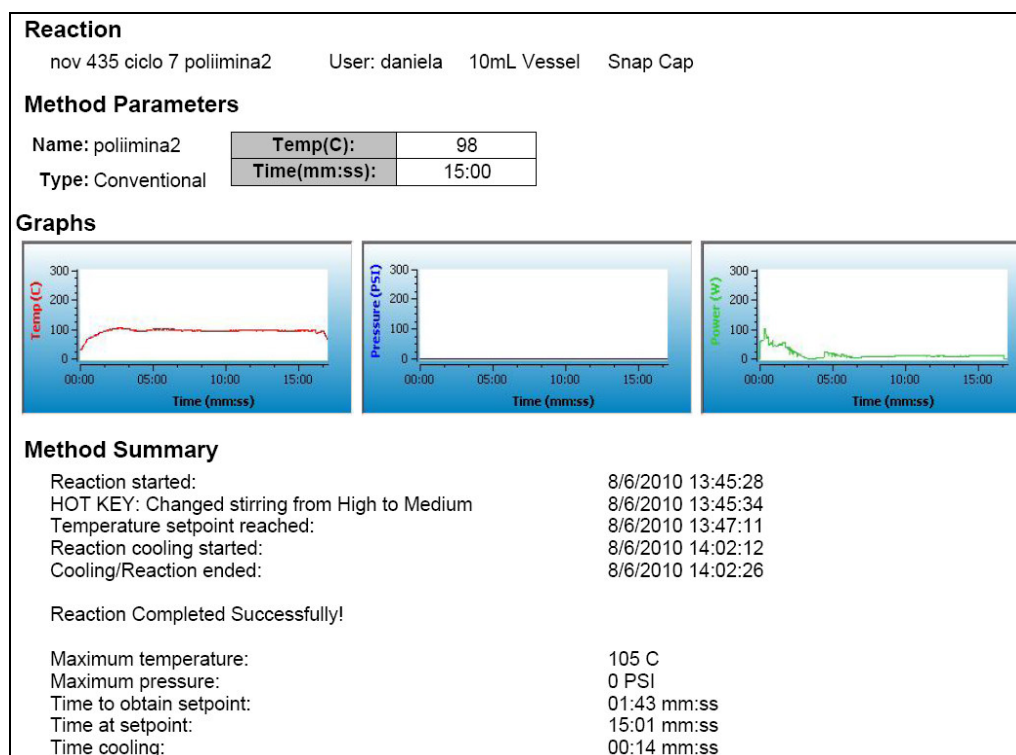


Figura XXXIII - Relatório da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (VF) - 15 min

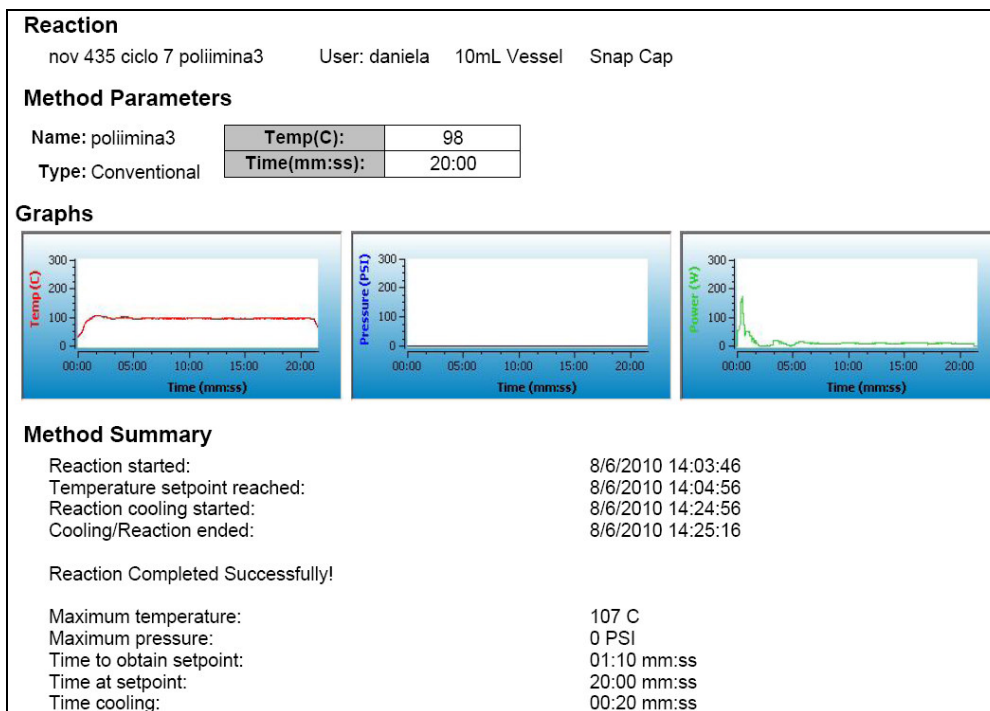


Figura XXXVI - Relatório da hidrólise ácida da poli(N-benzoil-etilenoimina) (VF) - 20 min

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)