

# OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO ÓLEO DE BÉTULA USANDO MICRO-ONDAS GERADAS POR UM MAGNETRON MAPEADO

Optimization of birch oil synthesis using microwaves generated from a mapped magnetron

Keslei Rosendo da Rocha<sup>1\*</sup>, Arilton Januário Bacelar Júnior<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Escola de química e alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS

<sup>2</sup> Departamento de Farmácia, Faculdade Única de Ipatinga, Ipatinga – MG

\*Autor para correspondência: kesleirosendo@gmail.com

Submetido em: 30/07/2017, Aceito em: 25/09/2017, Publicado em: 01/11/2017

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2017.v9.p.54-61>

## RESUMO

O aparelho de micro-ondas foi desenvolvido para tornar a vida mais fácil na cozinha. Hoje em dia eles podem ser usados para síntese orgânica reduzindo o tempo de reação. Nesse artigo, foi usado um destes aparelhos para promover uma reação química mapeando o magnétron do aparelho. O mapeamento do aparelho foi feito para determinar-se a localização do maior poder de radiação. Também fora feita uma reação orgânica para a síntese do metil-2-hidroxybenzoato (óleo de bétula) usando o aparelho de micro-ondas em vez do tradicional método de refluxo. Foram encontrados 63% de rendimento por este método.

**Palavras-chave:** Síntese orgânica; Campo eletromagnético; Otimização de processo; Rendimento orgânico.

## ABSTRACT

Microwave ovens were designed to make life easier in the kitchen. Nowadays, they can be used for organic synthesis reducing the reaction time. In this article, it was used one of these devices to promote a chemical reaction mapping its magnetron. It was made a mapping of the device to determine the location of the higher power radiation. Also was made an organic reaction for the synthesis of methyl-2-hydroxybenzoate (birch oil) using the microwave oven instead of the traditional method of reflux. It was found 63% yield by this method.

**Keywords:** Organic synthesis; Electromagnetic field; Process optimization; Organic yield.

## INTRODUÇÃO

O forno micro-ondas com a proposta que hoje se conhece, foi desenvolvido em 1947 pela empresa Raytheon usando o processo desenvolvido por Percy Spencer, um dos funcionários que trabalhava nesta empresa desenvolvendo magnétrons para aparelhos de radar. Na síntese orgânica, os primeiros relatos do uso desta radiação datam de 1986, feitos por Gedye e Guigere usando frascos lacrados como

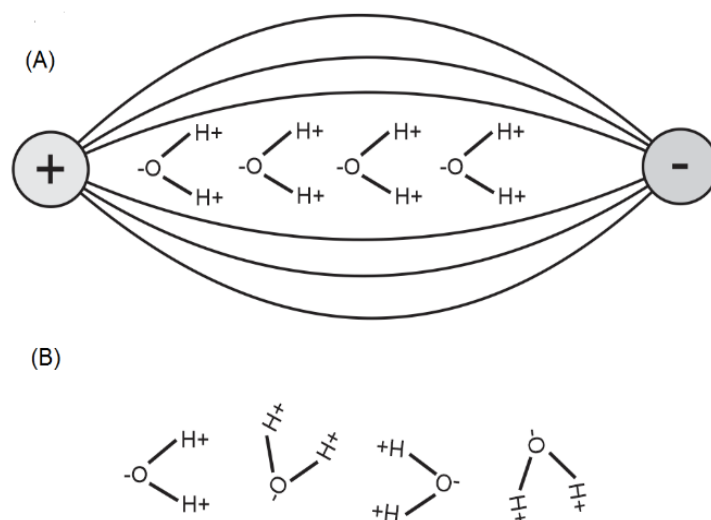
reatores (GEDYE *et al.*, 1986). Uma das reações por eles estudadas foi a reação entre o tolueno e o permanganato de potássio sobre radiação micro-ondas para formação de ácido benzoico. Comparando com o método tradicional de aquecimento, Gedye obteve a mesma taxa de conversão em ambos os métodos (40%), com a diferença de tempo, sendo o método por radiação micro-ondas 20 minutos mais rápida (5 min no micro, frente aos 25 do banho maria) (GIGUERE *et al.*, 1986).

## Teoria e funcionamento

O magnétron, peça responsável pela produção das micro-ondas, tem um princípio de funcionamento relativamente complexo e puramente físico. Nos aparelhos micro-ondas convencionais, os magnétrons são cilíndricos e funcionam com o uso da eletricidade alternada convencional (PURCELL, 1973). A corrente alternada é convertida em contínua por um transformador que alimenta o magnétron. Essa corrente contínua faz uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. São usados dois ímãs, um perpendicular ao cátodo e outro ao ânodo, com o objetivo de impedir o movimento natural dos elétrons. Sem os ímãs, os elétrons migrariam naturalmente entre o cátodo e o ânodo numa trajetória linear, mas com o uso destes, criam-se movimentos circulares com trajetórias do tipo cicloides. Esse campo magnético que é gerado, interage com o bloco anódico nas cavidades ressonantes, graças às vibrações dos elétrons (PURCELL, 1973). O magnétron é desenvolvido de tal forma que a cavidade, também chamada de antena, forme ondas na frequência de aproximadamente 2,5 GHz que são lançadas pela antena do magnétron dentro do forno (MAI *et al.*, 2007).

Para serem classificadas como micro-ondas, as frequências devem estar compreendidas entre 1,6 - 30 GHz, sendo 2,5 GHz a frequência nominal encontrada em fornos convencionais (GUPTA, 2005). Sabe-se que qualquer substância exposta a essa radiação não sofre nenhuma mudança na estrutura molecular e sim sofre migração de íons e rotação de dipolos, o que responde pelo aquecimento de algumas substâncias frente a essa radiação (BUFFLER, 1993). Nem todos os materiais podem ser aquecidos por esse tipo de radiação, pois não se trata de condução ou convecção, trata-se de um tipo de radiação que dependerá majoritariamente da constante dielétrica e da frequência de relaxação dos compostos que se quer aquecer. Isto acontece pela forma física como algumas moléculas se comportam quando expostas aos campos elétricos. Quando estas moléculas estão sujeitas a esta radiação, há absorção de energia por parte daquelas ocasionando a rotação dos dipolos (BUFFLER, 1993). Sem a presença de radiação, as moléculas ficam em estado natural, que é o estado de completa desordem, mas quando estas são submetidas a um campo elétrico contínuo como a radiação no aparelho micro-ondas, os polos das moléculas se alinham com a direção do campo, como mostra a figura 1. Como o magnétron do equipamento funciona em ciclos, ou seja, liga e desliga, faz com que o campo elétrico seja alternado fazendo com que as moléculas se orientem e desorientem sucessivamente, sendo que a energia absorvida para o alinhamento será liberada em forma de calor quando se desalinhar, promovendo assim aquecimento.

Quanto maior for a constante dielétrica, maior energia pode ser absorvida e, portanto, quando houver desalinhamento, maior calor será liberado (OHLSSON, 1993).



**Figura 1.** Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético. (a) moléculas polarizadas alinhadas com os polos do campo eletromagnético (b) desordem termicamente induzida quando o campo eletromagnético é alterado.

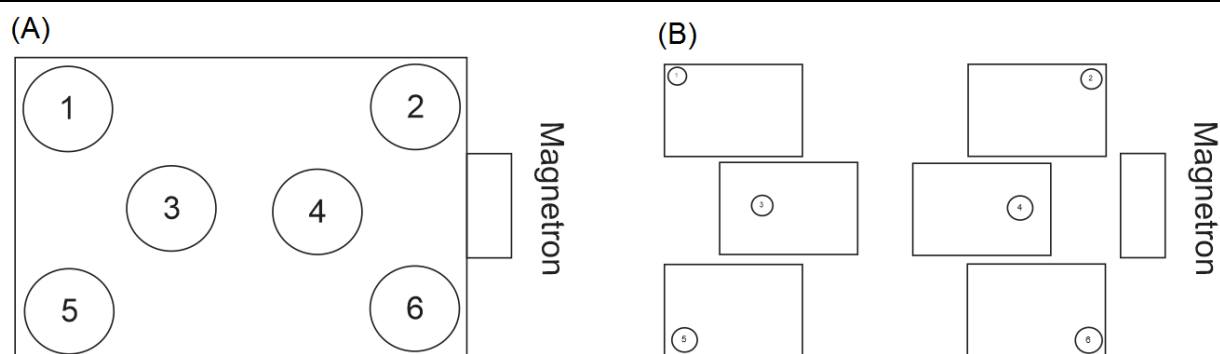
Como não existe uniformidade na distribuição micro-ondas, o interior de um aparelho com essa radiação apresenta diferentes pontos de diferentes intensidades de ondas. Resumidamente, em cada lugar do aparelho pode-se obter diferentes rendimentos sobre condições iguais (KINGSTON, 1988). Para resolver este impasse é necessário mapear o aparelho, que nada mais é que verificar qual o local que recebe a maior quantidade de ondas (SANSEVERINO, 2002).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Mapeamento do forno

Usou-se um forno do tipo micro-ondas da marca Dako, potência máxima de saída de 700 W e frequência de 2.450 MHz. Seis béqueres de vidro borossilicato com volume de 100 ml foram utilizados para mapear as diferentes áreas de incidência de radiação no interior do aparelho. Utilizou-se o propano – 1, 2, 3 – triol (momento dipolar 0,96 D) como substância a sofrer incidência.

Seis diferentes regiões foram mapeadas, conforme figura 2. O processo se deu em duas diferentes etapas. Na primeira, os seis béqueres com 100 ml de propano – 1, 2, 3 – triol foram incididos por radiação na potência máxima durante 30 segundo. Após este tempo, verificou-se imediatamente a temperatura do composto em todos os béqueres. Na segunda etapa, outros seis béqueres contendo o mesmo volume da mesma substância foram incididos pela radiação na mesma potência e mesmo tempo de irradiação, com a diferença que desta vez cada béquer foi incidido separadamente, um de cada vez. Após o final de cada exposição, leu-se a temperatura imediatamente. As tabelas 1 e 2 mostram os valores relativos para as duas etapas.



**Figura 2.** Mapeamento do interior do micro-ondas. (a) Aquecimento simultâneo dos seis béqueres e (b) aquecimento individual dos seis béqueres.

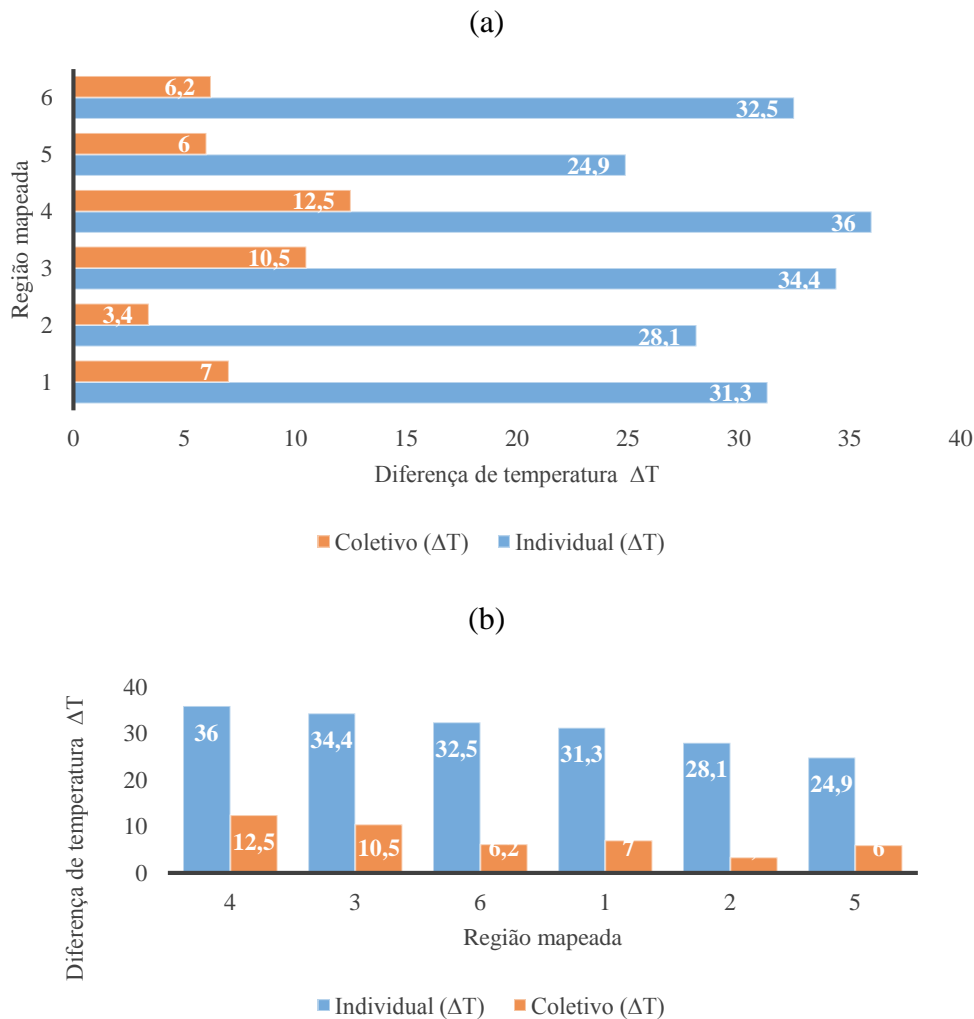
**Tabela 1.** Diferenças de temperaturas com exposição simultânea

BÉQUER	POTÊNCIA APARELHO	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	VOLUME	T <sub>0</sub> °C	T <sub>F</sub> °C	ΔT
1	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	31,0	7
2	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	30,4	6,4
3	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	34,5	10,5
4	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	36,5	12,5
5	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	30,0	6
6	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	30,2	6,2

**Tabela 2.** Diferenças de temperaturas com exposições individuais

BÉQUER	POTÊNCIA APARELHO	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	VOLUME	T <sub>0</sub> °C	T <sub>F</sub> °C	ΔT
1	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	55,3	31,3
2	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	52,1	28,1
3	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	58,4	34,4
4	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	60,0	36,0
5	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	48,9	24,9
6	Máxima (700 w)	30 s	100 ml	24,0	56,5	32,5

Com o mapeamento feito, já se sabe que o béquer 4 apresentou maior diferença de temperatura, tanto no aquecimento coletivo quanto no individual e, portanto, é o local onde há maior incidência de micro-ondas. Através das tabelas 1 e 2 é também possível observar que quando o béquer é exposto individualmente a diferença de temperatura é maior. Essas observações ficam ainda mais nítidas quando vistas na figura 3.



**Figura 3.** (a) Diferenças de temperaturas nos béqueres em diferentes locais no interior do aparelho, tanto na exposição coletiva quanto nas individuais, e (b) diferença de temperatura decrescente destacando o béquer 4 como o local de maior incidência de radiação.

Como esse mapeamento é inicialmente qualitativo, é possível torná-lo quantitativo a partir da equação para cálculo de potência, usando a equação 1:

$$\text{Pot.} = \frac{C_p \cdot n \cdot \Delta T}{t} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$$C_p \text{ (calor específico molar a pressão constante do } C_3H_8O_3) = 218,8 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$$

$$n \text{ (número de mols usados } C_3H_8O_3) = 1,34 \text{ mol}$$

$\Delta T$  (variação de temperatura em cada béquer)

$$t \text{ (tempo de exposição)} = 30 \text{ segundos (s)}$$

Executando-se os cálculos de potência utilizando os valores de diferença de temperatura para cada caso individual, chega-se a tabela 3:

**Tabela 3.** Cálculo da potência em cada região individual do aparelho micro-ondas

BÉQUER	POTÊNCIA INDIVIDUAL (W)
1	305,9
2	274,6
3	336,2
4	351,8
5	243,3
6	317,6

Como esperado após a análise inicial, o ponto 4 é o que detém a maior potência da radiação, conforme visto na tabela 3. Em teoria, o fato de individualmente haver maior diferença de temperatura pode ser explicado pelas reflexões que as ondas sofrem ao se chocarem com os outros béqueres. Quando há apenas um béquer, as ondas têm maior facilidade em acertá-lo, aumentando a diferença de temperatura neste. Sobre a localização, nota-se que a antena do magnétron fica exatamente de frente para o ponto 4, o que justificaria ser este o ponto de maior incidência de radiação. Para o experimento, este é o ponto utilizado em todo o procedimento, visto que é o mais otimizado.

### Reação de síntese do metil-2-hidroxibenzoato (óleo de bétula)

Pesou-se 5 g de ácido 2-hidroxibenzoico (Synth, 99%), adicionou-se 15 ml de metanol (Synth, 99%) e 1,5 ml de ácido sulfúrico concentrado (Vetec, 98%). Todo este conteúdo foi colocado em um frasco de vidro borossilicato com tampa de silicone que foi mantido fechado durante todo o processo. Para escape de pressão, foi feito um pequeno furo de 1 mm de diâmetro para fixação de um capilar de vidro. O conteúdo foi colocado no ponto quatro anteriormente mapeado durante 1 min sob radiação micro-ondas em potência máxima.

Após este prazo esperou-se esfriar. Para neutralização dos ácidos que restaram, acrescentou-se 15 ml de solução de carbonato ácido de sódio 0,5 M. Após o término da efervescência característica da reação de neutralização, verteu-se todo o conteúdo para um funil de separação acrescentando-se 15 ml de água destilada e 15 ml de diclorometano (Vetec, 99%). Agitou-se o sistema e aguardou-se a separação das fases. Separou-se a fase e obteve-se o substrato orgânico que contém o composto sintetizado. Separou-se por destilação simples o metil-2-hidroxibenzoato (TE 224 °C) que foi a parte retida no fundo do balão de destilação.

Com a massa do balão de destilação previamente pesado antes da destilação, pesou-se novamente na mesma temperatura inicialmente utilizada e calculou-se a diferença para se prever o rendimento com a equação 2.

### Ensaio de pureza

Para ensaio de pureza, utilizou-se o método de espectrometria de absorção molecular UV-Visível (EAM-UV-Vis), modelo Biospectro Sp-220 e cubetas de vidro. Primeiramente, pesou-se 4 diferentes amostras de metil-2-hidroxibenzoato P.A (Vetec, 99%), como mostrado na tabela 4.

Em cada amostra acrescentou-se 1 ml de solução alcoólica de cloridrato de hidroxilamina 0,5 M e 0,5 ml de solução de hidróxido de sódio 6 M. Aqueceu-se cada amostra até a ebulição. Aguardou-se o resfriamento e após esse prazo acrescentou-se 1 ml de solução de ácido clorídrico 1 M e posteriormente 0,2 ml de solução de cloreto de ferro III 1 %. Procedeu-se assim também para o branco que acompanha todos os passos acima, com exceção do acréscimo de metil-2-hidroxibenzoato. Zerou-se o equipamento com o branco e leu-se posteriormente as amostras utilizando o filtro a 400 nm.

**Tabela 4.** Leituras obtidas das amostras no EAM-UV-vis com massa para o padrão do metil-2-hidroxibenzoato.

AMOSTRA	MASSA (g)	TRASMITÂNCIA (%)	ABSORBÂNCIA (A)
1	0,585	80,9	0,093
2	1,17	80,2	0,096
3	1,755	80,0	0,097
4	2,34	79,8	0,098
BRANCO	0	100	0

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O peso total produzido (Pt) foi de 3,5 g.

$$Pt = P_2 - P_1 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

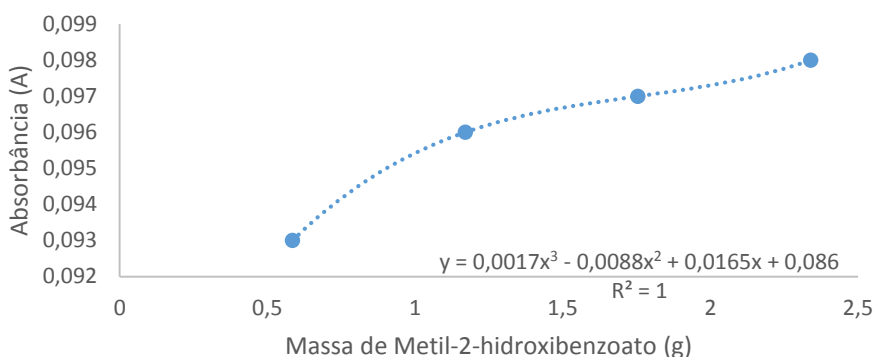
$P_2$  = Peso do balão antes da destilação

$P_1$  = peso do balão depois da destilação

Como 5 g do ácido 2-hidroxibenzóico ( $MM = 138,121 \text{ g mol}^{-1}$ ) representam 0,036 mol, espera-se produzir 0,036 mol de metil-2-hidroxibenzoato ( $MM = 152,15 \text{ g mol}^{-1}$ ). Considerando a reação na ordem de 1:1 e 100 % de aproveitamento, espera-se a produção de 5,50 g do orgânico sintetizado. Como já se sabe, a real produção é de 3,5 g, ou seja, representa 63 % do valor que se esperava. A literatura prevê um rendimento entre 70 - 80 % quando sintetizado em refluxo (SOLOMONS et al., 2011). Assim sendo, o rendimento pelo método micro-ondas fica, no máximo, 7 % menor que o aproveitamento mínimo no refluxo citado pela literatura em questão.

No ensaio de pureza, utilizou-se esse método baseado na afirmativa de que ésteres quando submetidos ao meio de hidroxilamina e um composto de ferro geram uma cor violeta, conforme a literatura (STEINMETZ et al., 1975). Com um gráfico gerado a partir dos dados de absorvância dos padrões elaborados, encontrou-se uma linha de tendência que gera uma equação pela qual pode-se obter a massa do composto sintetizado a partir da absorvância lida. A figura 4 mostra essa linha de tendência.

Da amostra sintetizada, recolheu-se 1 ml (1,17g) que foi submetido aos passos de reação para produzir cor, conforme descrito acima no ensaio de pureza. Esta foi lida no EAM-Uv-Vis gerando um valor de absorvância de 0,101. Resolvendo a equação polinomial de terceiro grau conforme a figura 4, obteve-se um valor de massa igual a 1,156 g. Usando-se a tabela 4 como referência, observou-se que 1 ml do composto puro tem densidade de  $1,17 \text{ g ml}^{-1}$ . Espera-se que quanto mais próximo desse valor a amostra sintetizada ficar, mais pura ela será. Assim sendo, o valor encontrado ( $1,156 \text{ g ml}^{-1}$ ) é bem próximo do composto puro ( $1,17 \text{ g ml}^{-1}$ ). Com um simples cálculo de porcentagem, observou-se que a pureza é de 98,80 %.



**Figura 4.** Gráfico Absorbância vs massa do composto sintetizado com linha de tendência em equação polinomial de terceiro grau.

## CONCLUSÃO

A reação de síntese utilizando micro-ondas se mostrou tão eficiente quanto o método tradicional de refluxo, com a diferença de ser muito mais rápida. A obtenção de 63% de rendimento comprovou isso, visto que se pode obter, na melhor das hipóteses pelo método clássico de refluxo, 80% de rendimento. A pureza do composto sintetizado por essa via também se mostrou alta, alcançando aproximadamente 98%. O uso desse tipo de técnica ainda deve ser muito estudada, mas já se mostra não apenas promissora, mas útil e eficiente aos interesses laboratoriais de pesquisa e ensino.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho conta com apoio financeiro da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUFFLER, C.R. **Cozinhando e processando no micro-ondas**: fundamentos de engenharia para o cientista de alimentos. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold, 1993.
- GUPTA, K.C. **Microwaves**. 2. ed. New Delhi: New Age International Publisher, 2005.
- GEDYE, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, **2**(3), 279-282, 1986.
- GIGUERE, R. J.; BRAY, T. L.; DUNCAN, S. M.; MAJETICH, G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, **27**(41), 4945-4948, 1986.
- KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B., eds. **Introduction to Microwave Sample Preparation**. Washington: ACS, 1988.
- MAI, I.; BALZARETTI, N. M.; SCHMIDT, J. E. Utilizando um forno de micro-ondas e um disco rígido de um computador como laboratório de física. **Textos de apoio ao professor de física**, **18**(6), 4-81, 2007.
- OHLSSON, T. **Domestic use of microwave ovens**. 2. ed. London: Academic Press, 1993.
- PURCELL, E. M. **Curso de Física de Berkeley**: Eletricidade e Magnetismo. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.
- SANSEVERINO, A.M. Micro-ondas em síntese orgânica. **Química Nova**, **25**(4), 660-667, 2002.
- SOLOMONS, T.W.; FRYHLE, C.B. **Organic Chemistry**. 10<sup>th</sup>. ed. New York: Wiley, 2011.
- STEINMETZ, W.E.; ROBISON, D.H.; ACKERMANN, M.N. Kinetics of the Alkaline Hidrolysis os hydroxylamine-O-sulfonic acid and its reactions with hydrazine and hydroxylamine. **Inorganic Chemistry**, **14**(2), 421-425, 1975.