

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA

INSTITUTO DE QUÍMICA

QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

**OBTENÇÃO E ESTUDO DE COMPOSTOS NITROGENADOS
MULTIFUNCIONAIS A PARTIR DE GLICERINA**

CLAYTON MOREIRA ROSMAN

**RIO DE JANEIRO
2012**

CLAYTON MOREIRA ROSMAN

**OBTENÇÃO E ESTUDO DE COMPOSTOS NITROGENADOS
MULTIFUNCIONAIS A PARTIR DE GLICERINA**

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado para
obtenção do grau em
Química com Atribuições
Tecnológicas pela
Universidade Federal do
Rio de Janeiro

Professor Doutor Cláudio José de Araújo Mota, PQ – Orientador
Nilton Rosenbach Junior, Pós-Doutorando – Co-Orientador
Valter Luiz da Conceição Gonçalves, Doutorando – Co-Orientador

**RIO DE JANEIRO
2012**

**OBTENÇÃO E ESTUDO DE COMPOSTOS NITROGENADOS
MULTIFUNCIONAIS A PARTIR DE GLICERINA**

CLAYTON MOREIRA ROSMAN

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como requisito para a obtenção do grau em Química com Atribuições Tecnológicas, tendo sido julgado pela Banca Examinadora formada pelos professores:

Aprovado por:

Professor Claudio Jose de Araujo Mota – IQ/UFRJ - Orientador

Professora Elizabeth Roditi Lachter – IQ/UFRJ

Professor João Francisco Cajaíba da Silva - IQ/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre estarem presentes e por tudo que fizeram por mim. Eles foram fundamentais para a minha formação e para minhas conquistas.

Agradeço a minha noiva Michelle pelo companheirismo ao longo do curso. Esteve sempre ao meu lado dando apoio e ajudando em tudo. Sua força ao meu lado foi imprescindível para que eu chegasse ao final do curso. Seu sorriso sempre deixou os árduos dias de estudo mais agradáveis.

Ao amigo e co-orientador Nilton por todo apoio e conselhos.

Ao co-orientador Valter por toda ajuda e apoio.

Aos amigos e companheiros de laboratório.

Ao meu orientador Claudio J. A. Mota pela oportunidade.

RESUMO

PROJETO DE CURSO(INICIAÇÃO CIENTÍFICA)

TÍTULO: OBTENÇÃO E ESTUDO DE COMPOSTOS NITROGENADOS MULTIFUNCIONAIS A PARTIR DE GLICERINA

ALUNO: Clayton Moreira Rosman

ORIENTADORES: Profº Cláudio José de Araújo Mota, DQO – Instituto de Química- UFRJ
Nilton Rosenbach Junior, Pós-Doutorando – IQ/UFRJ
Valter Luiz da Conceição Gonçalves, Doutorando – IQ/UFRJ

Para que o Programa Brasileiro de Tecnologia e Uso do Biodiesel tenha pleno sucesso, é importante que se encontre soluções economicamente viáveis para a glicerina produzida a partir da síntese de biodiesel, de forma a se fechar o ciclo produtivo e obter-se o máximo de aproveitamento.

Neste estudo foi realizada a síntese de compostos multifuncionais, pela reação de acetais derivados de glicerina com CDI (dicarboimidazol). O trabalho também apresenta o estudo teórico da capacidade anticorrosiva desses compostos multifuncionais sintetizados.

As reações foram realizadas em balão de 50 mL e temperatura ambiente, utilizando-se CDI (dicarboimidazol) e os acetais da glicerina na proporção de 2:1. Os reagentes foram diluídos em 20 mL de diclorometano e agitados durante 5h. Os produtos obtidos foram analisados por CG-EM (Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas).

Os resultados mostram que a reação foi satisfatória, apresentando conversão de 100%. Os cromatogramas apresentaram quatro picos identificados por espectrometria de massas como sendo os produtos da reação entre os acetais da glicerina/pentanal ou hexanal (4 isômeros) e CDI, evidenciando a funcionalização da hidroxila livre.

As energias dos orbitais de fronteira dos compostos obtidos na etapa experimental foram determinadas em nível HF/6-31G(d,p) e tddft e comparadas com a do imidazol. Em princípio, a capacidade anticorrosiva de um determinado composto depende da energia dos orbitais de fronteira. Assim, quanto menor a diferença de energia entre os orbitais Homo e Lumo maior será sua capacidade anticorrosiva. Os resultados obtidos por ambos os cálculos mostram que os produtos obtidos neste trabalho são anticorrosivos potencialmente superiores ao imidazol; pois, efetivamente, apresentam menor diferença de energia entre os orbitais Homo e Lumo.

SUMÁRIO

| | Página |
|---------------------------------|--------|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objetivo | 6 |
| 3. Metodologia | 6 |
| 3,1. Procedimento experimental: | 6 |
| 3,2. Procedimento teórico: | 7 |
| 4. Resultado e discussão | 8 |
| 4,1. Experimental: | 8 |
| 4,2. Teórico: | 15 |
| 5. Conclusão | 17 |
| 6. Referência Bibliográfica: | 18 |
| 7. Apêndice: | 20 |

1) Introdução:

A moderna indústria petrolífera data de meados do século XIX. Em agosto de 1859 o americano Edwin Laurentine Drake perfurou o primeiro poço de produção comercial de petróleo, na Pensilvânia, EUA. Esta data passou a ser considerada a do nascimento da moderna indústria petrolífera. Este óleo produzido tinha como principal aplicação a iluminação de ruas, substituindo o óleo de baleia utilizado na época¹.

Com a grande disponibilidade no início do século XX e por apresentar uma alta densidade energética, o petróleo tornou-se a matéria-prima mais conveniente para utilização nos setores de transporte, agricultura e indústria. Grande parte do desenvolvimento tecnológico da humanidade neste século foi devido ao seu uso de forma direta ou indireta como fonte de energia. A sociedade se habituou ao conforto proporcionado por este bem não renovável, consumido diariamente na forma de combustíveis e produtos químicos variados. Com o passar dos anos, o consumo de petróleo aumenta. Dessa forma, o período marcado pela oferta abundante, pelo preço baixo e pelo uso excessivo de petróleo está claramente encerrado².

Antes do diesel de petróleo, os óleos vegetais foram testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel. A aplicação de óleos vegetais como combustível começou em 1898 na Feira Mundial de Paris, onde Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim em motores a diesel³. A utilização direta de óleos vegetais ou da mistura de óleos diesel/vegetal nos motores a diesel possuía, entretanto, o inconveniente da queima incompleta e da formação de depósitos no motor, bem como a geração de acroleína⁴. Além disso, o uso de óleos vegetais também gerou problemas devido a sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade⁵. Então, por razões tanto técnicas quanto econômicas, esses óleos deram lugar ao diesel de petróleo³.

Durante muitos anos, não houve questionamento do uso de petróleo quanto a assuntos ambientais. Somente após décadas de seu uso, e milhares de toneladas de CO₂ emitidos para a atmosfera, é que os cientistas passaram a associar as mudanças ambientais observadas com o uso indiscriminado dos derivados de petróleo. Com o aumento dos impactos ambientais e do efeito estufa, somados ao aumento contínuo do preço e do consumo do petróleo, apresenta-se a necessidade do emprego de combustíveis alternativos, que possibilitem a redução do consumo deste combustível fóssil. Foi o momento certo para linhas de pesquisas de fontes renováveis de energia ganharem notoriedade no cenário mundial^{6,7}.

Uma das alternativas para minimizar este problema são os biocombustíveis. Estes contribuem para o ciclo de carbono na atmosfera e por

isto são considerados renováveis, de forma que o CO₂ emitido na queima é reabsorvido pelas plantas, diminuindo assim as emissões deste gás no balanço total.

Como foi exposto anteriormente, a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores era limitada devido a algumas das suas propriedades físicas. Dessa forma, visando reduzir a viscosidade desses óleos⁸, diferentes alternativas foram consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol⁹. Dentre essas alternativas, a transesterificação apresentou-se como a melhor opção¹⁰, visto que o processo é relativamente simples¹¹, promovendo a obtenção desse biocombustível, cujas propriedades são similares às do óleo diesel¹².

Como combustível, o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, pois é praticamente livre de enxofre e de aromáticos, apresenta maior ponto de fulgor, não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão¹³. O desenvolvimento dessa fonte renovável de energia permite também a redução da dependência de importação de petróleo e seus derivados.

Nas décadas de 60 e 70¹⁴ foram realizados estudos iniciais sobre o uso de ésteres de ácidos graxos com aplicação como biodiesel. O Brasil é um país que apresenta grande diversidade de espécies oleaginosas e um alto potencial de desenvolvimento de novos biocombustíveis. Por se tratar de um país tropical, com dimensões continentais, torna-se imprescindível o aproveitamento das potencialidades regionais¹⁵. As matérias-primas e os processos para a produção e o consumo desses biocombustíveis dependem de questões sociais, econômicas e ambientais de cada região.

O uso do biodiesel tornou-se obrigatório, no país, a partir de janeiro de 2008, com a adição de 2% de biodiesel ao diesel; em julho do mesmo ano, esta proporção foi elevada a 3%, que vigorou até julho de 2009, quando passou a 4%. Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém o percentual obrigatório de 5% de biodiesel (B5)¹⁶. A contínua elevação desse percentual demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis¹⁷.

O biodiesel, definido como ésteres de mono-álquila de ácidos graxos de cadeia longa, é obtido a partir da reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de um catalisador.

O metanol tem como atrativo o seu baixo custo e a sua alta polaridade, permitindo a fácil separação do glicerol¹⁸. O inconveniente da utilização desse composto é a sua toxicidade, havendo a necessidade de cuidados especiais ao manuseá-lo. Diferentemente do metanol, o etanol não é tóxico e o uso do etanol anidro é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina¹¹, além de ser mais incentivado devido sua maior disponibilidade no país. Além disso, é um produto obtido através de biomassa e, dessa forma, o processo torna-se independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível agrícola.

A reação pode ser realizada via catálise básica (hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio), ácida (ácidos sulfúrico ou clorídrico) ou enzimática (lipases). A maior parte dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, os quais apresentam maior rendimento e seletividade. Esse tipo de catalisador apresenta a vantagem de promover a reação à temperatura ambiente, enquanto o catalisador ácido necessita de temperaturas elevadas¹⁹.

A reação a seguir mostra a transesterificação de óleos vegetais com etanol.

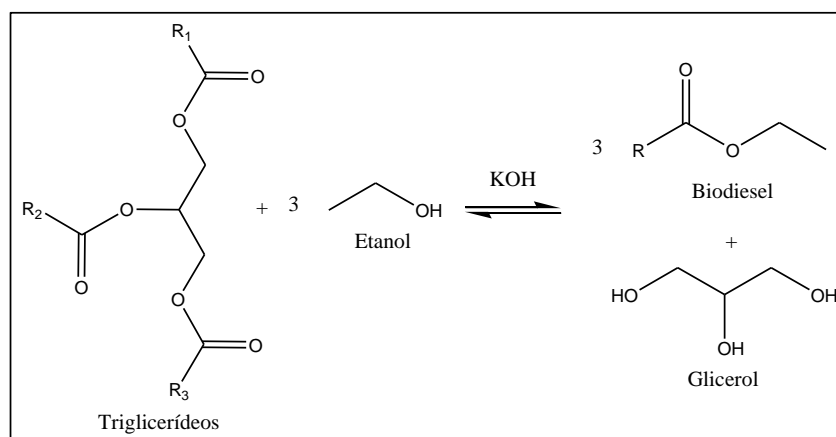


Figura 1: Esquema reacional da transesterificação de um triglicerídeo utilizando etanol, na presença de KOH.

Um problema comumente relatado por diversos autores sobre a produção de biodiesel em larga escala é o destino para a glicerina, co-produto da reação de transesterificação de triglicerídeos e álcoois. Sabe-se que, para cada tonelada de biodiesel produzido, cerca de 100 quilos de glicerina são formados. Com a contínua elevação do uso de Biodiesel haverá um excedente de glicerina no mercado.

A autorização para o uso do B5, pelo governo federal, ocorreu antes do previsto (2013), sendo implementado em janeiro de 2010. Com a introdução do

B5, houve uma produção de cerca de 190 milhões de litros de glicerina. A produção e consumo nacional de glicerina, estimada em torno de 24,67 milhões de litros anuais, é bem inferior à produção de glicerina oriunda da produção de biodiesel. Diante da iminência de se tornar um problema ambiental, o excesso de glicerina põe em xeque a viabilidade sócio-econômico-ambiental do biodiesel, na medida em que se torna um resíduo sem valor comercial. Sendo assim, é de extrema importância que sejam desenvolvidas rotas viáveis de transformação da glicerina em produtos de maior valor agregado.

O termo glicerol é aplicado somente ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol. O nome glicerina se refere aos produtos comerciais purificados, que contém pelo menos 95% de glicerol²⁰. O glicerol é um líquido claro, incolor, viscoso e higroscópico a temperaturas acima de seu ponto de fusão. O glicerol foi descoberto por Scheele, em 1779, durante o processo de saponificação de azeite de oliva na presença de óxido de chumbo. Este se apresenta naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos vegetais e gorduras animais, sendo isolados quando são saponificados com hidróxidos de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões. Outra forma de produção comercial, utilizada desde 1949, é pela síntese do propano²¹.

Como podemos observar na Figura 2, o glicerol tem inúmeras aplicações na indústria, no entanto, a quantidade utilizada ainda é muito menor do que a indústria do biodiesel produz atualmente.

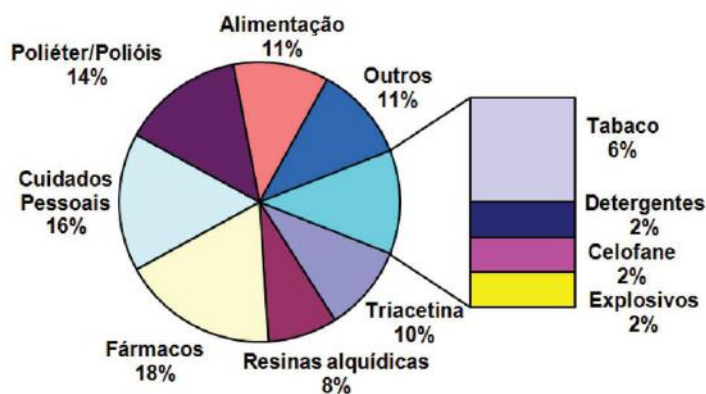


Figura 2: Mercado do glicerol²²

Devido ao grande aumento da oferta de glicerina no mercado, oriunda da produção de biodiesel, há uma necessidade de buscar novos fins para este produto, de maneira que se possa agregar valor à cadeia do biodiesel pela geração de derivados vindos da modificação química do glicerol. Uma destas novas alternativas é o uso da glicerina na produção de acetais e cetais, que possuem aplicações diversas, dentre elas destacam-se os usos como

surfactantes, flavorizantes²³, solventes para o uso em medicina e aditivos para combustíveis.

Estudos mostram que a adição de acetais e cetais a combustíveis reduzem a emissão de particulados, aumentam a octanagem da gasolina e reduzem o ponto de escoamento e a viscosidade de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos.^{24, 25}

Neste estudo, os acetais trabalhados foram obtidos a partir da reação de glicerina com pentanal ou hexanal, com o uso de um catalisador heterogêneo ácido. As reações do glicerol com aldeídos, em geral, fornecem dois acetais; um com anel de 5 membros e outro com anel de 6 membros. (figura 3).^{24, 25}

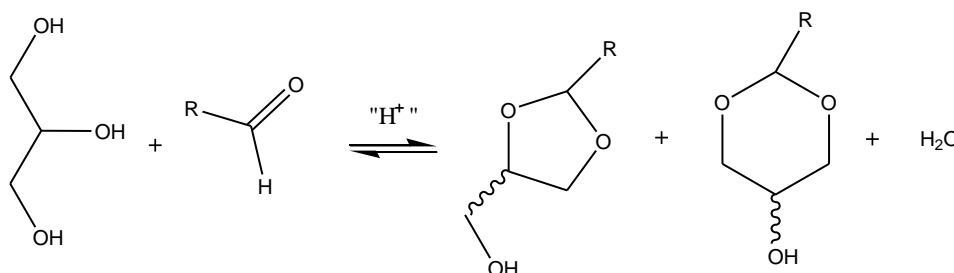


Figura 3: Reação de formação dos acetais, de glicerol e pentanal (R=C₄H₉) ou hexanal (R=C₅H₁₁).

Vários compostos heterocíclicos com grupos polares e/ou elétrons π , contendo átomos de nitrogênio, como o imidazol (figura 4), são eficientes inibidores de corrosão²⁶.

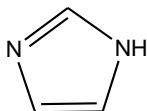


Figura 4: molécula de imidazol

Estudos de corrosão do imidazol utilizando cálculos semi-empíricos mostram que a eficiência da inibição está ligada à diferença de energia entre orbitais HOMO e LUMO. Ou seja, quanto menor a diferença de energia HOMO-LUMO, maior é a energia de inibição, e conseqüentemente, maior é a inibição que o composto proporciona²⁶.

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados os produtos da reação entre os acetais derivados de pentanal e hexanal com glicerina e CDI (dicarboimidazol) (figura 5).

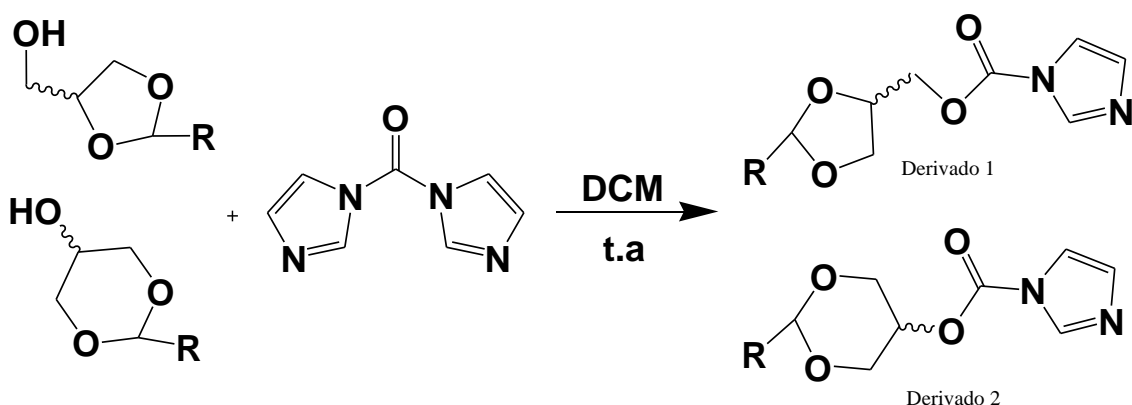


Figura 5: Reação entre acetais derivados da glicerina com aldeído e CDI. DCM=Diclorometano. Onde $R=C_4H_9$ para derivados do pentanal ou $R=C_5H_{11}$ para derivados do hexanal. Aos isômeros formados com anel de 5 membros chamaremos de derivado 1 e aos isômeros formados com anel de 6 membros chamaremos de derivado 2

Esses derivados apresentam propriedades multifuncionais, em razão das respectivas características lubrificantes por ter em parte de sua molécula estrutura semelhante aos acetais derivados da glicerina e anticorrosivas por ter em parte de sua molécula estrutura semelhante ao do imidazol. Além disso, constituem alternativas bastante promissoras, no que se refere ao aproveitamento da glicerina excedente dos processos de produção de biodiesel.

2) Objetivo:

Este estudo tem como objetivo principal a obtenção de compostos multifuncionais, pela reação de acetais derivados de glicerina com CDI (dicarboimidazol). O trabalho também apresenta como objetivo específico o estudo teórico da capacidade anticorrosiva desses compostos multifuncionais sintetizados.

3) Metodologia:

3.1) Procedimento experimental:

As amostras dos acetais derivados da reação de pentanal e hexanal com glicerina utilizadas no trabalho foram sintetizadas e purificadas previamente por Silva (2009)²⁴ e Ribeiro (2008)²⁵.

A reação foi realizada em balão de 50 mL e temperatura ambiente, utilizando-se 1,2 mmol de CDI e 0,6 mmol do acetal da glicerina sendo a proporção entre estes reagentes igual a 2:1. Os reagentes foram diluídos em 20 mL de diclorometano e agitados a cerca de 1000 RPM durante 5h a temperatura ambiente. Com o auxílio de uma pipeta automática, alíquotas de 50 μ L foram coletadas e introduzidas em vials de 1,5 mL, diluídas em 1 mL de Diclorometano P.A. e analisadas utilizando a técnica CG-EM (Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas) em modo de varredura total e em injeção automática de 1 μ L. As condições das análises cromatográficas utilizadas podem ser vistas na tabela 1.

| Parâmetro | Condições |
|-----------|---|
| Forno | Inicialmente 120°C, 10°C/min até 220°C, 220°C por 4 minutos |
| Injetor | 250°C, 11,21 psi, vazão = 100 mL/min, modo de injeção: split; razão split = 100,0:1; fluxo split = 96,7 mL/min. |
| Detector | 250°C |

Tabela 1: Dados sobre as análises de Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de massas executadas neste trabalho.

3.2) Procedimento teórico:

A geometria do imidazol e dos compostos preparados a partir da reação dos acetais com CDI foram otimizadas em nível PBE1PBE/6-31G(d,p), após relaxamento da estrutura utilizando o método de Monte Carlo e o campo de força AMBER (figura 6, 7 e 8). Posteriormente, as energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO foram determinadas em nível HF/6-31G(d,p). As energias correspondentes às transições eletrônicas mais intensas (maior constante de força do oscilador harmônico) foram calculadas em nível PBE1PBE/6-31G(d,p), utilizando-se TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory). Em ambos os casos, os resultados foram comparados aos do imidazol.

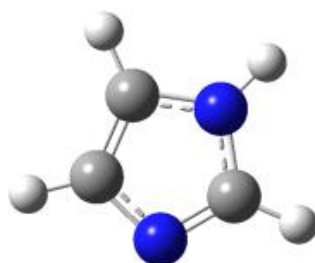


Figura 6: Geometria da molécula de imidazol que foi otimizada.

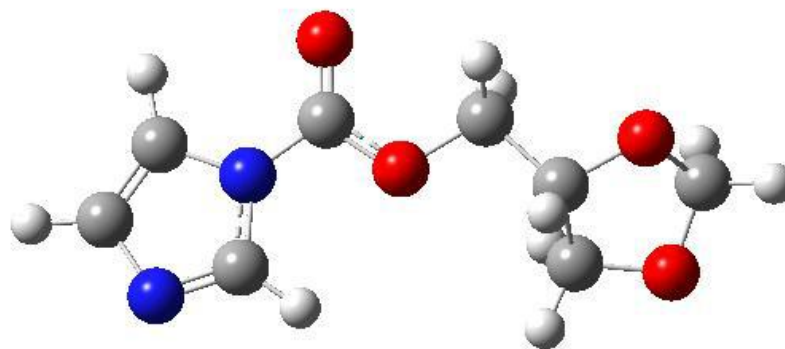


Figura 7: Geometria do derivado 1 (isômero com anel de 5 membros) que foi otimizada.

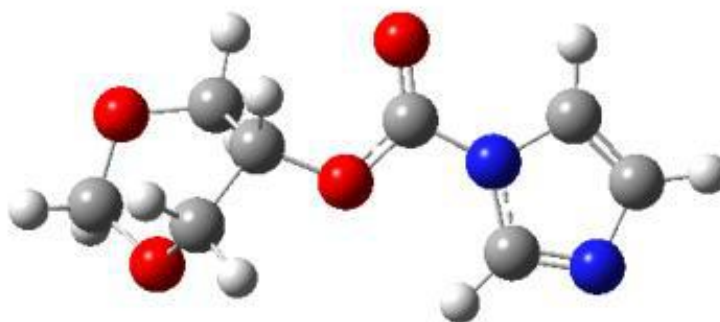


Figura 8: Geometria do derivado 2 (isômero com anel de 6 membros) que foi otimizada.

4) Resultados e Discussão:

4.1) Experimental:

Os resultados mostram que a reação foi satisfatória, apresentando conversão de 100%. Pelo cromatograma do padrão do acetal derivado do hexanal (figura 9), percebemos 4 picos (indicados por A) decorrentes dos seus 4 isômeros. Para a reação entre os acetais derivados do hexanal e CDI, os produtos foram identificados por CG-EM (Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas). Ao compararmos o cromatograma da figura 9 com o cromatograma do produto da reação entre os acetais derivados do hexanal e CDI (figura 10), percebe-se que todo o produto foi consumido.

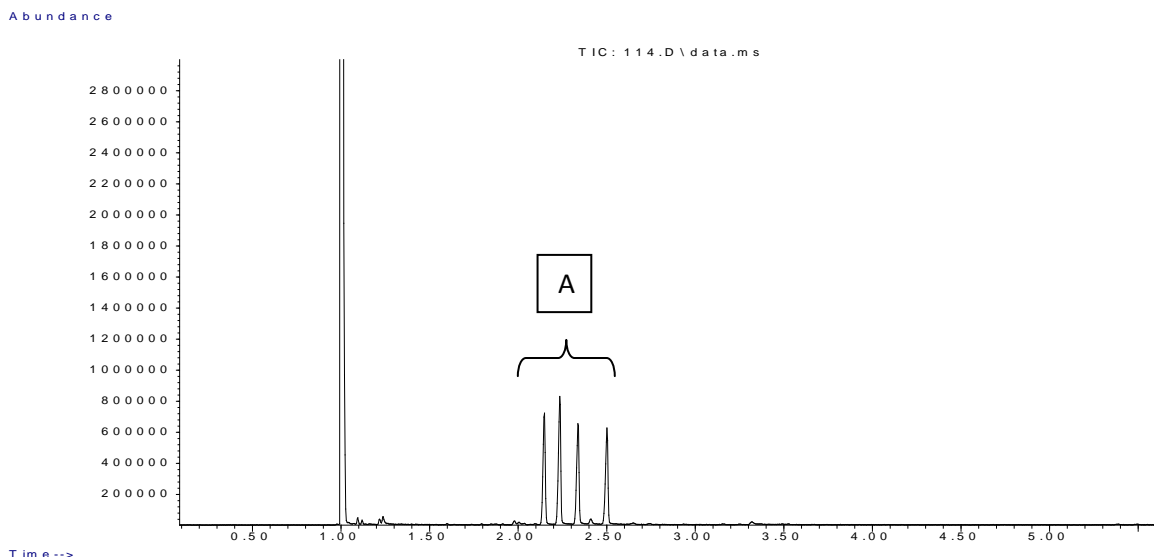


Figura 9: Padrão do acetal derivado do hexanal

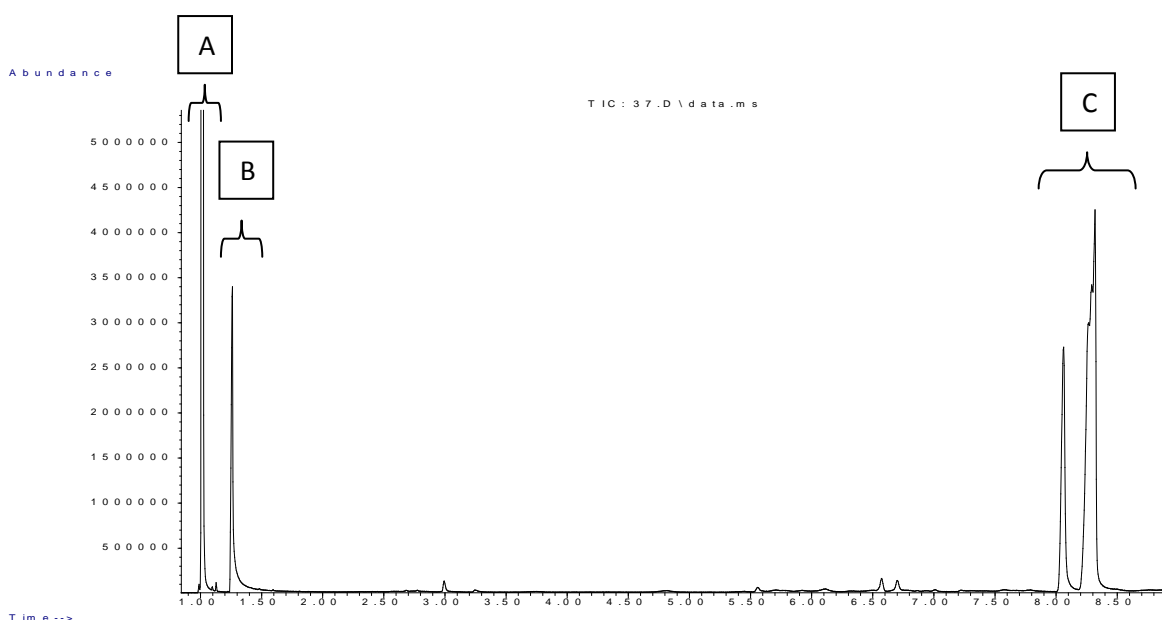


Figura 10: Análise do produto da reação entre os acetais cíclicos da glicerina com hexanal e CDI. Os picos do produto estão localizados em C.

Na figura 10, os picos indicados por A e B são correspondente ao diclorometano (solvente utilizado na reação) e imidazol, respectivamente. A identificação deste foi feita por espectro de massas (seus espectros se encontram no apêndice), via comparação com biblioteca de espectros (espectroteca). Na reação entre os acetais derivados do hexanal e CDI, os cromatogramas apresentaram quatro picos (figura 10) que seriam devido aos quatro isômeros formados como produtos (figura 5). Três desses picos estão sobrepostos (indicados por A), porém ao ampliarmos esses picos (figura 11) fica evidenciado que de fato formaram quatro picos, correspondentes aos isômeros.

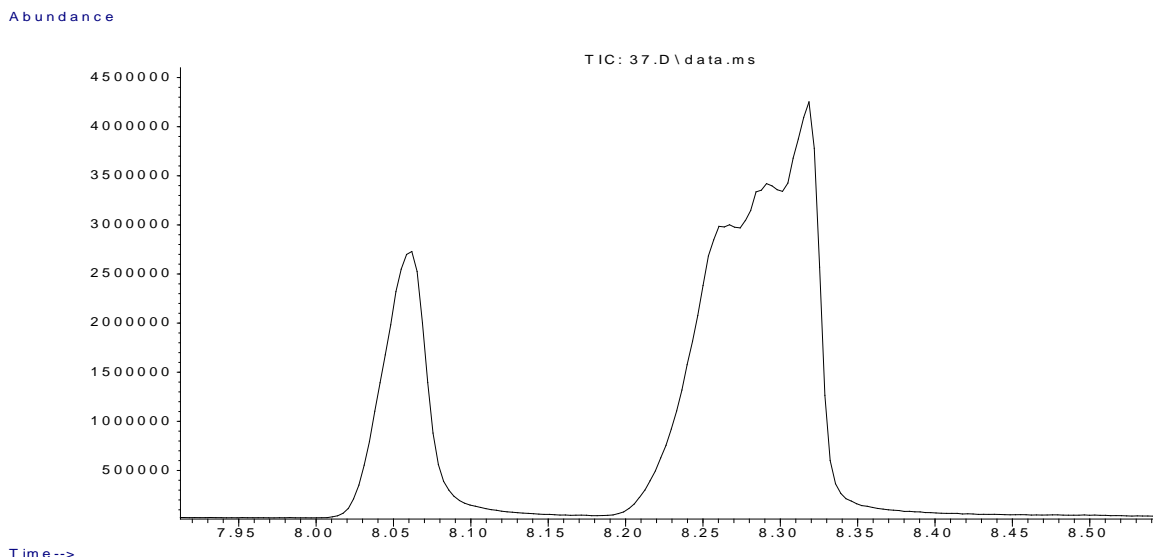


Figura 11: Ampliação feita nos picos localizados em C na figura 10.

A reação ocorrida entre os acetais derivados do hexanal e CDI está ilustrada pela figura 12:

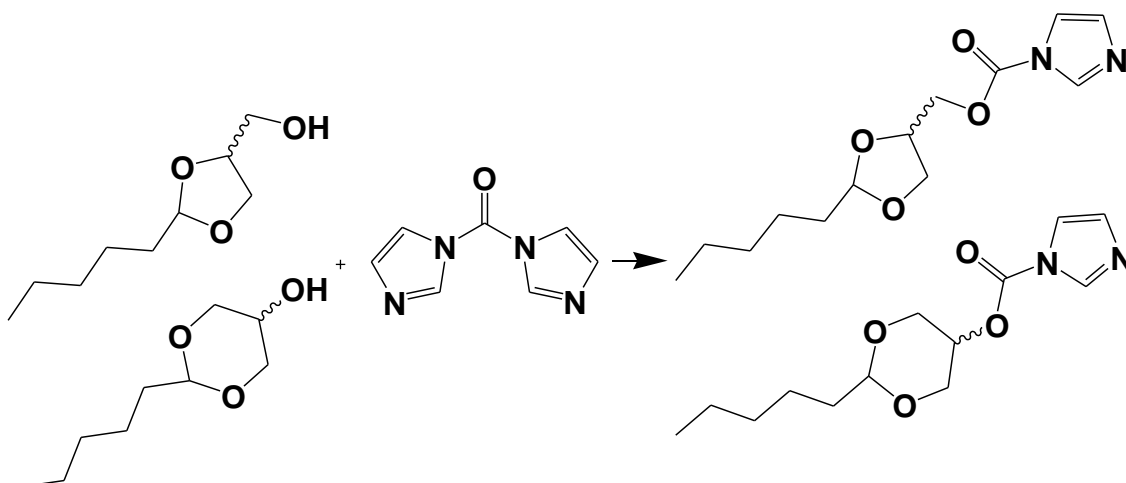


Figura 12: reação entre os acetais derivados do hexanal e CDI

Para a reação entre os acetais derivados do pentanal e CDI, os produtos também foram identificados por CG-EM (Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas) e os cromatogramas apresentaram três picos, indicados por C (figura 13). Seria esperado que se formassem 4 picos, devido aos quatro isômeros formados. Porém um desses isômeros possivelmente se converteu a um dos outros três ou nas condições cromatográficas não foram otimizadas para a separação dos quatro isômeros, havendo co-eluição. Na figura 13, os picos indicados por A e B são correspondente ao diclorometano (solvente utilizado na reação) e imidazol, respectivamente. A identificação deste foi feita por espectro de massas (seus

espectros se encontram no apêndice), via comparação com biblioteca de espectros (espectroteca).

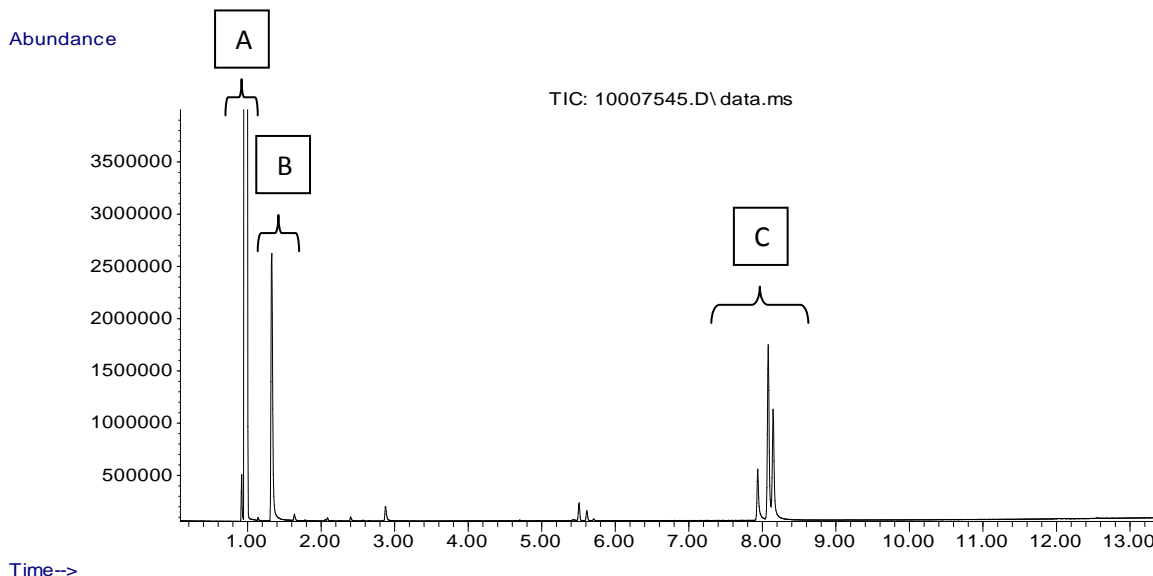


Figura 13: Análise do produto da reação entre os acetais cíclicos da glicerina com pentanal e CDI. Os picos do produto estão localizados em C.

A reação ocorrida entre os acetais derivados do pentanal e CDI está ilustrada pela figura 14:

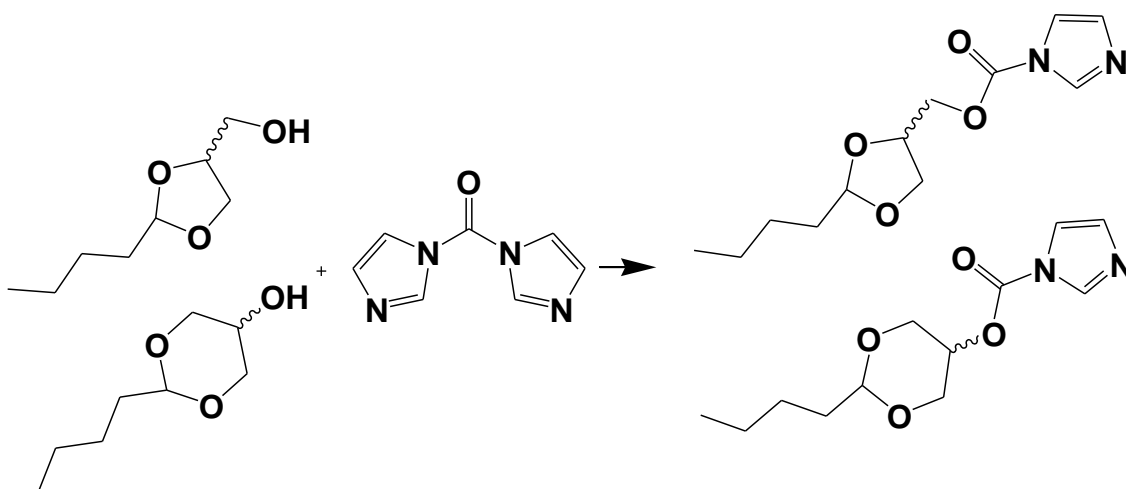


Figura 14: reação entre os acetais derivados do pentanal e CDI

- Identificação dos produtos:

Para todas as reações houve formação de quatro produtos, sendo estes relativos aos isômeros E e Z dos acetais de anéis de cinco átomos e aos isômeros E e Z dos acetais de anéis de seis átomos. A identificação primária destes compostos via comparação com biblioteca de espectros não foi possível, porque as moléculas obtidas neste trabalho não constavam na espectroteca disponível. Possivelmente, elas nunca devem ter sido sintetizadas e a confirmação das moléculas ocorreu pela verificação do íon molecular

respectivo ao acetal, assim como possíveis esquemas de fragmentação que expliquem os principais valores de m/z observados.

Para a reação entre os acetais derivados do hexanal e CDI, obteve-se um espectro de massas (figura 15) muito parecido para os quatro picos de produtos, mostrando que a fragmentação possivelmente não passa pela quebra de ligação dos anéis de 6 ou 5 membros que os difere e que tratam-se de isômeros.

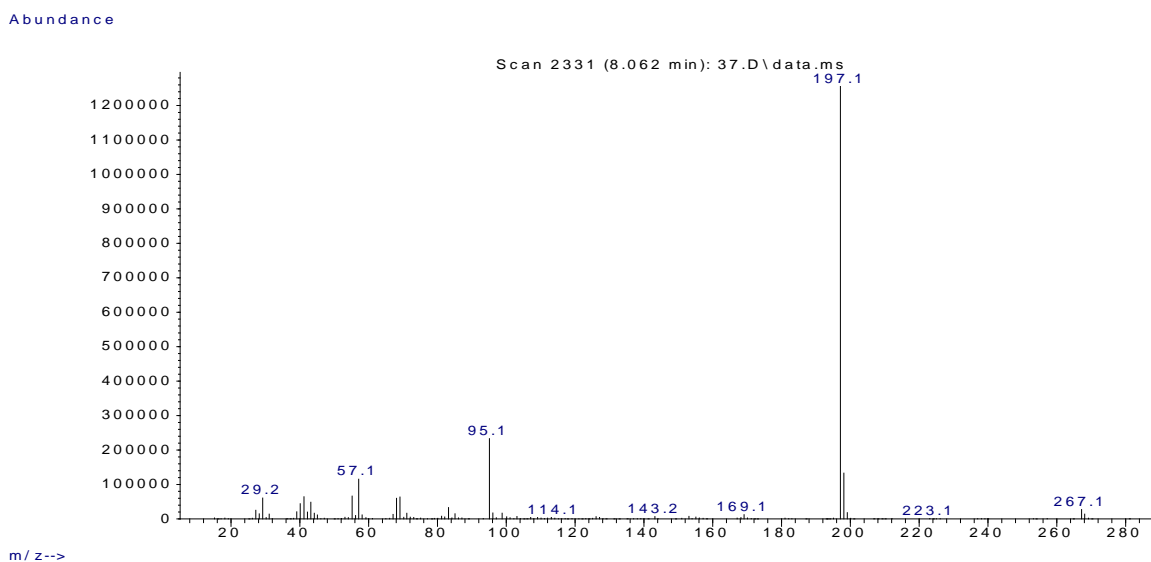


Figura 15: Espectro de massa referente ao produto da reação entre o acetal derivado do hexanal e CDI.

A figura 16 traz alguns possíveis esquemas de fragmentação para o produto da reação entre os acetais derivados do hexanal e CDI

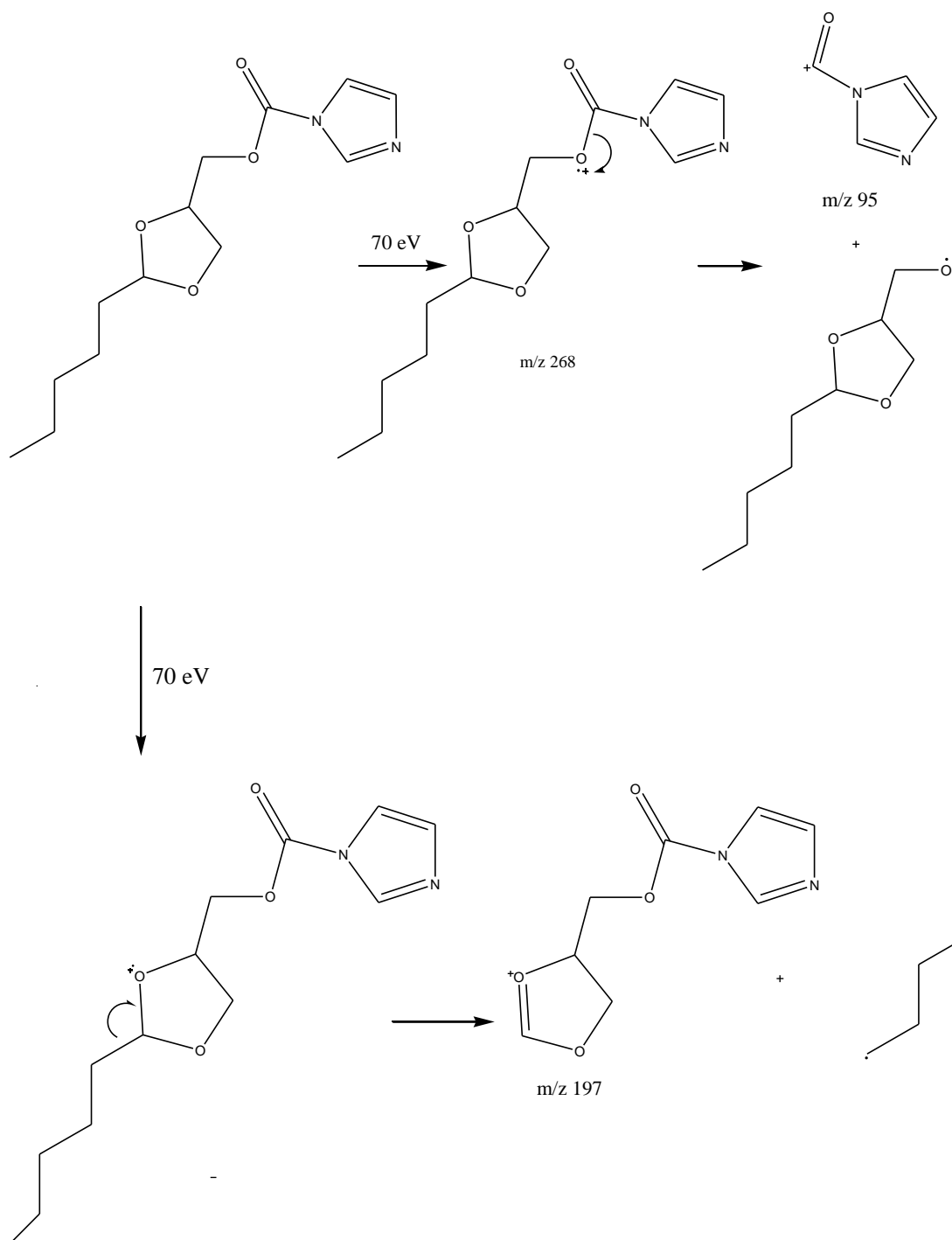


Figura 16: Provável esquema de fragmentação para o produto da reação entre o acetal derivado do hexanal e CDI.

Para a reação entre os acetais derivados do pentanal e CDI, também obteve-se um espectro de massas (figura 17) muito parecido para os três picos dos produtos, mostrando que a fragmentação possivelmente não passa pela quebra de ligação dos anéis de 6 ou 5 membros que os difere e que tratam-se de isômeros.

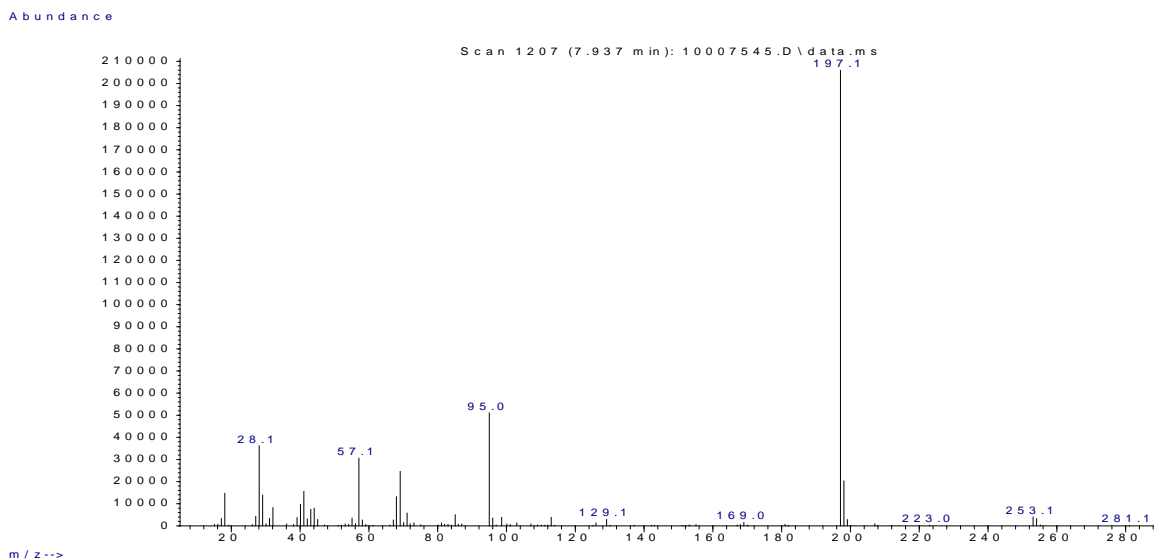


Figura 17: Espectro de massa referente ao produto da reação entre o acetal derivados do pentanal e CDI.

A figura 18 traz alguns possíveis esquemas de fragmentação para o produto da reação entre os acetais derivados do pentanal e CDI:

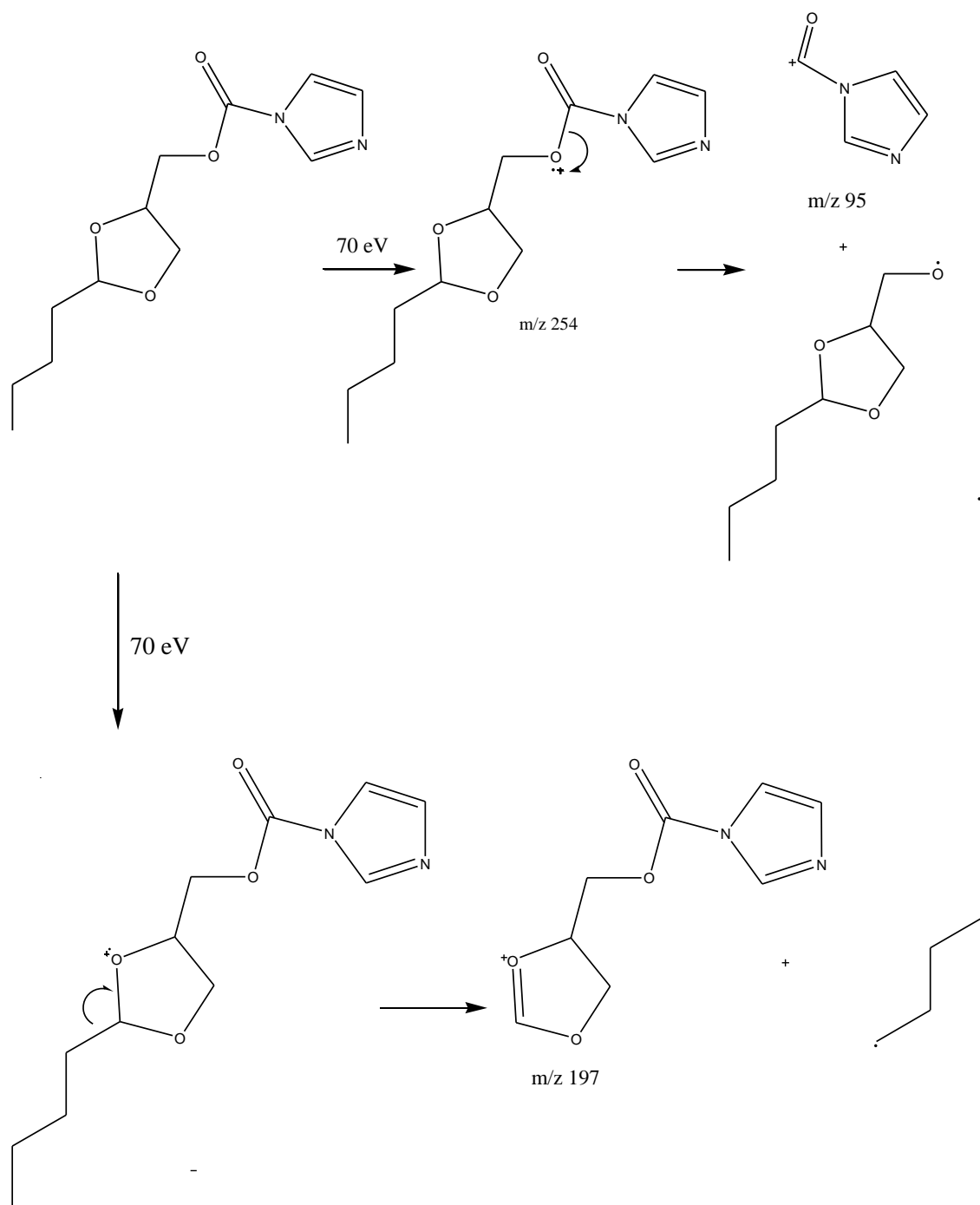


Figura 18: Provável esquema de fragmentação para o produto da reação entre o acetal derivado do pentanal e CDI.

4.2) Teórico:

A capacidade anticorrosiva de um determinado composto depende da energia dos orbitais de fronteira. Assim, quanto menor a diferença de energia entre os orbitais Homo e Lumo maior será sua capacidade anticorrosiva. Os resultados mostram que pela diferença entre as energias dos orbitais Homo e Lumo ($\Delta E_{L/H}$) apresentados na tabela 2, tanto os produtos com anel de 5

membros quanto os de 6 membros devem apresentar propriedades anticorrosivas, potencialmente superior ao imidazol; pois apresentam menor diferença de energia entre os orbitais Homo e Lumo.

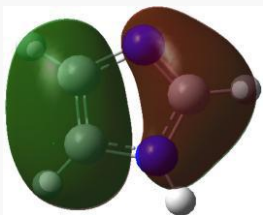
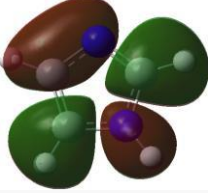
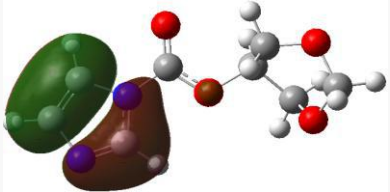
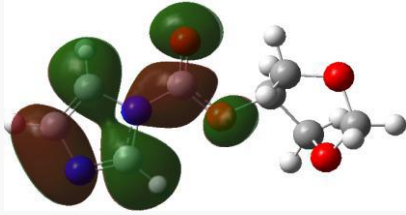
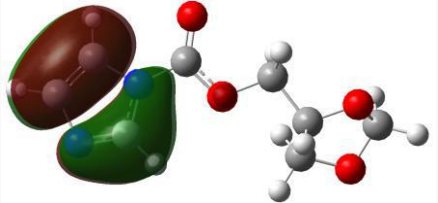
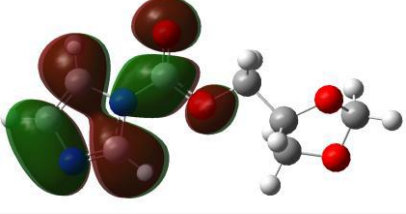
| E_{Homo} (eV) | E_{Lumo} (eV) | $\Delta E_{\text{L/H}}$ (eV) |
|--|--|------------------------------|
|  -0,3144 |  0,18957 | 0,50 |
|  -0,33643 |  0,11971 | 0,45 |
|  -0.33875 |  0.11745 | 0,45 |

Tabela 2: Tabela contendo os valores de energia do orbital Homo (E_{Homo}) e Lumo (E_{Lumo}) e a diferença entre eles ($\Delta E_{\text{L/H}}$). Na primeira linha estão as imagens e valores referente ao imidazol, na segunda linha estão em relação aos produtos com anel de 6 membros e na terceira linha estão em relação aos produtos com anel de 5 membros.

Os autovalores de Kohn-Sham determinados com o método TDDFT correspondem às energias de transição eletrônica, de modo que a menor é aproximadamente equivalente à diferença de energia entre o orbital Homo e Lumo ($\epsilon_{\text{L}} - \epsilon_{\text{H}}$). Os resultados ($\epsilon_{\text{L}} - \epsilon_{\text{H}}$) apresentados na tabela 3 mostram que a diferença $\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$ dos produtos obtidos nesse trabalho é menor que a do imidazol. Assim, ambos os métodos teóricos indicam que os derivados preparados são anticorrosivos potencialmente superiores ao imidazol.

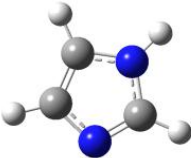
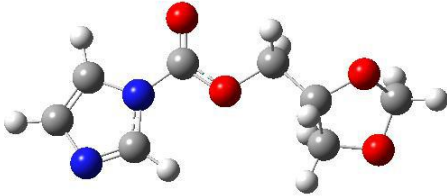
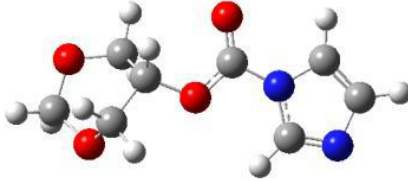
| Composto | $\epsilon_L - \epsilon_H$ |
|---|---------------------------|
|  | 6,78 |
|  | 5,34 |
|  | 5,32 |

Tabela 3: Valores da diferença de energia entre o orbital Homo e LUMO ($\epsilon_L - \epsilon_H$) obtidos através de cálculos TDDFT.

Um fator que, possivelmente, é determinante para que esses produtos apresentem um caráter anticorrosivo maior que o imidazol é a presença de carboxila conjugada ao anel imidazólico. Isto diminui a diferença de energia dos orbitais Homo e LUMO que estão ligados à capacidade anticorrosiva de derivados do imidazol.

5) Conclusão:

Através dos resultados obtidos neste trabalho é possível afirmar que a obtenção de compostos multifuncionais, pela reação de acetais derivados de glicerina com CDI (dicarboimidazol) é possível e bastante atraente, visto que as condições reacionais são brandas e a conversão é de 100%.

De acordo com resultados teóricos, derivados obtidos a partir da reação entre os acetais da glicerina e imidazol apresentam propriedades anticorrosivas potencialmente superiores ao imidazol. A atual proposta para a utilização de glicerol como matéria-prima para a produção dos compostos sintetizados neste trabalho possui uma série de vantagens. Além de colaborar com o escoamento do excedente de glicerina, auxiliando na consolidação do biodiesel como fonte de energia, a verificação da ação anticorrosiva destas moléculas é o primeiro grande passo para que estudos mais aprofundados busquem nestas substâncias outras propriedades que possam eventualmente melhorar a qualidade do biodiesel e de outros combustíveis.

6) Referência Bibliográfica:

1. LUCCHESI, C. F. **Petróleo**; Estudos Avançados, v. 12, n. 33, p. 17-40, 1988.
2. VEJA. Disponível em:
<<http://veja.abril.com.br/idade/exclusivo/petroleo/contexto01.html>>. Acesso em 15 de julho de 2010.
3. RINALDI, R. et al. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de Química Geral**, Quím Nova, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.
4. LUETKMEYER, T. **Determinação de glicerol livre e total em biodiesel utilizando a célula eletroquímica de oxigênio tipo Clark**, 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
5. PINTO, A. C. et al. **Biodiesel: an overview**. J. Braz. Chem. Soc., v.16, n. 6b, p. 1313-1330, 2005.
6. LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**, Quím. Nova, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
7. UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION, **Method for determination of free and combined glycerin in biodiesel**, US2004/0137546 A1, Jul. 15, 2004.
8. FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia**, Quím. Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
9. NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. **Biotransformação de Óleos e Gorduras**, Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v. 1, n. 19, p. 28-31, 2001.
10. NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. **Continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids**, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 75, p. 1775-1783, 1998.
11. SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a Review**, J. Braz. Chem. Soc., v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
12. DUNN, R. O. **Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (biodiesel)**, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 79, n. 9, p. 915-920, 2002.

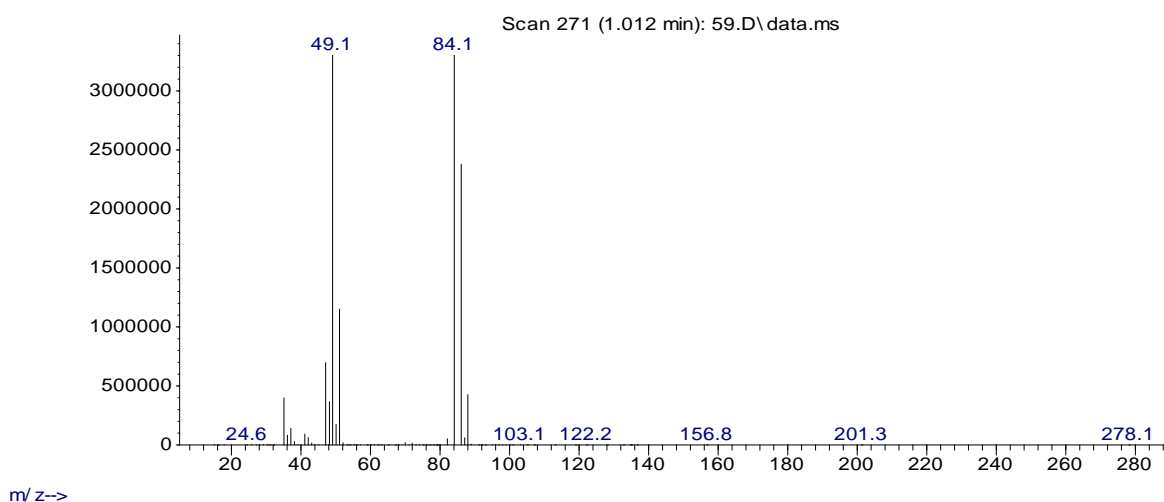
13. CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. **Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust**, Atmospheric Environment, v. 40, p. 6821-6826, 2006.
14. MINISTÈRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (MDA). Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/saf/index.php?sccid=363>>. Acesso em 16 de junho de 2006.
15. BIODIESEL. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em 25 de janeiro de 2010.
16. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP n° 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009.
17. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 10 de fevereiro de 2010.
18. MONTEIRO, R. S. et al. **Biodiesel Metílico e Etílico de Palma sobre Ácido Nióbico**. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Salvador, p. 1-6, 2005.
19. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. **Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils**, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, p. 1638-1643, 1984.
20. MORRISON, L. R.; **Glycerol**, In: Encyclopedia of Chemical Technology, p. 921-932, 1994.
21. MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; **Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**, Quim. Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
22. PAGLIARO, M. et al. **Glycerol to value-added products**, Angew. Chem., 46, p. 4434-4440, 2007.
23. CLIMENT, M. J.; VELTRY, A.; CORMA, A. **Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent**, Green Chem., 4, p. 565-569, 2002.
24. DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. de A.; **Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol**, Green Chem., n. 11, p. 38-41, 2007.

25. RIBEIRO, P. H. S. **Estudos sobre a formação de acetais do glicerol com potencial de utilização em misturas com combustíveis**. 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

26. BERKET, G.; HUR, E.; OGRETIR, C. **Quantum Chemical studies on some imidazole derivatives corrosion inhibitors for iron in acid medium**, Journal of Molecular Structure (Theochem), vol. 578, n. 1, p. 79-88, 2002.

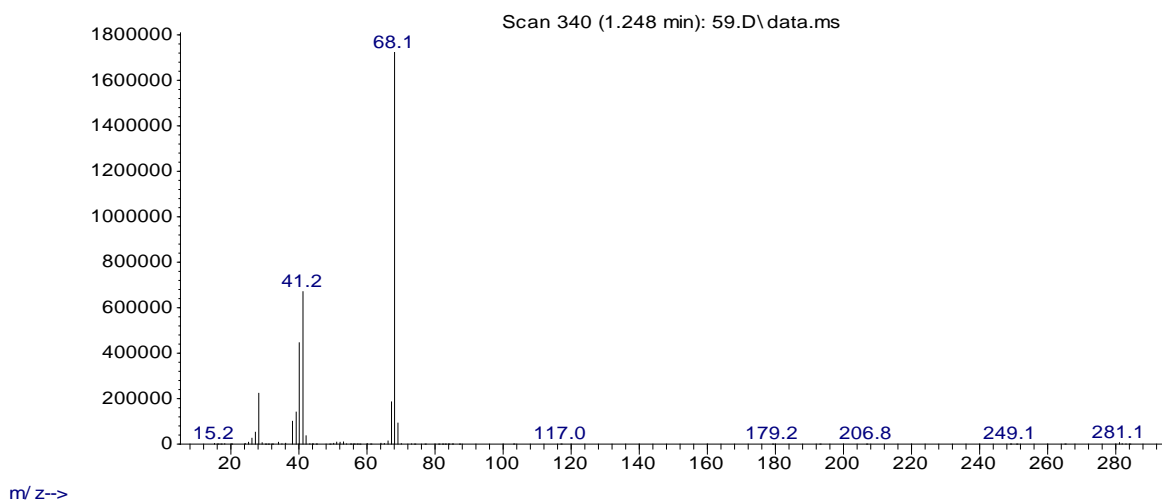
7) Apêndice:

Abundance



Espectro de massa do diclorometano

Abundance



Espectro de massa do Imidazol