

Artigo

Tópicos de Gliceroquímica: Utilização de Glicerol como Solvente Verde em Reações Assistidas por Micro-ondas**Campos, D. C.;*** Santos, J. C. A.; Borges, L. E. P.**Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (6), 2593-2624. Data de publicação na Web: 20 de outubro de 2017<http://rvq.sbq.org.br>**Glycerochemistry Topics: Use of Glycerol as a Green Solvent in Microwave-assisted Reactions**

Abstract: The glycerol is a triol whose supply in market is in continuous growth due to the biodiesel industry, since its formation occurs concomitantly with the latter. From this arises the need to find applications for glycerol that absorb all this new quantity produced. One of the applications that has emerged in the literature, is the use of glycerol as solvent or co-solvent in chemical processes. Solvents are used in chemical processes to aid in mass and heat transfer phenomena, to facilitate separation, purification, etc. Since glycerol has interesting physicochemical and dielectric properties, furthermore renewable origin, and the microwave technology is proving greener than the current ones, a conjunction of both shows a desirable synergistic situation. Therefore, the contribution of this work is to realize a review the literature highlighting examples of applications, where this synergistic situation is present.

Keywords: Glycerol; solvent; microwaves; dielectric properties; microwave-assisted chemistry; green chemistry.

Resumo

O glicerol é um triol cuja oferta no mercado se encontra em crescimento contínuo por ser produzido como subproduto na indústria do biodiesel. Disso surge a necessidade de se encontrar aplicações para o glicerol que absorvam toda esta nova quantidade produzida. Uma das aplicações que vem despontando na literatura, é a utilização do glicerol como solvente ou co-solvente em processos químicos. Solventes são utilizados em processos químicos para auxiliar fenômenos de transferência de massa e de calor, facilitar separações, purificações, etc. Uma vez que o glicerol possui propriedades físico-químicas e dielétricas interessantes, além da origem renovável, e a tecnologia de micro-ondas estar se provando mais verde que as colocadas atualmente, uma conjunção de ambos se mostra uma situação sinérgica desejável. Logo, a contribuição deste trabalho é fazer uma revisão da literatura destacando exemplos de aplicações, onde esta situação sinérgica está presente.

Palavras-chave: Glicerol; solvente; micro-ondas; propriedades dielétricas; química assistida por micro-ondas; química verde.

* Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Micro-ondas e RF, Laboratório de Processos Químicos, CEP 22290-270, Rio de Janeiro- RJ, Brasil. Tel: +55 (21) 38204147.

✉ deibnasser@gmail.com; luiz@ime.eb.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170152](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170152)

Tópicos de Gliceroquímica: Utilização de Glicerol como Solvente Verde em Reações Assistidas por Micro-ondas

Deibnasser da C. Campos,* José Carlos A. dos Santos, Luiz Eduardo P. Borges*

Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Micro-ondas e RF, Laboratório de Processos Químicos, CEP 22290-270, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.

* deibnasser@gmail.com; luiz@ime.eb.br

Recebido em 24 de agosto de 2017. Aceito para publicação em 16 de outubro de 2017

1. Introdução
2. Aquecimento com MO
 - 2.1. Introdução
 - 2.2. Propriedades dielétricas
 - 2.3. Absorção dielétrica
3. Reações Químicas induzidas por MO em meio glicerólico
4. Considerações finais

1. Introdução

Glicerol (1,2,3-propanotriol), também conhecido como glicerina (na sua forma impura), é um composto utilizado em diversas áreas, tais como as indústrias alimentícia,¹ cosméticos,¹ farmacêutica,² tabaco,² podendo ainda ser usado como fonte carbono em aplicações biotecnológicas,³ lubrificante,² aditivo combustível,⁴ etc. Devido a sua produção estar em crescimento acentuado como co-produto da produção do biodiesel,⁵ os mercados que comumente fazem seu uso não têm capacidade de absorver essa enorme quantidade produzida. Assim, muitos grupos têm trabalhado no sentido de encontrar outras aplicações para o produto. Devido a essa quantidade produzida, espera-

se que o glicerol se torne uma *commodity* de valor agregado.⁶ Dessa forma, aplicações do glicerol que em outras épocas eram inviáveis, agora passam a sê-lo pois o seu valor econômico está mais atraente.⁷ Características como alto ponto de ebulição (290°C), origem renovável, alta polaridade, baixas toxicidade e volatilidade, biodegradabilidade, baixo custo, fácil manuseio, etc., levaram a pesquisas voltadas para a utilização do glicerol como solvente verde em reações químicas. Do trabalho pioneiro de Wolfson e col.⁸ demonstrando a razoabilidade de se utilizar glicerol como solvente em reações de redução assimétrica de cetona, muitos outros trabalhos surgiram nessa linha.⁹⁻¹⁵ Hoje em dia, já existem livros voltados a descrever tais aplicações.^{16,17} Outros exemplos, são a utilização do glicerol como solvente em reações do tipo redox,

micelares, biocatálise, etc.¹⁶⁻¹⁸ Além disso, o produto pode ser utilizado como co-solvente em variadas aplicações.¹⁹⁻²⁰ Com o custo favorável, ocorre a viabilização da produção de outros tipos de solventes a partir do glicerol, isto inclui éteres, ésteres, polióis, carbonato, etc.²¹⁻²⁴ que podem ser derivados do glicerol em sínteses diretas com bons rendimentos. Ainda na aplicação de solventes, o glicerol vem sendo estudado para compor os chamados *solventes de alta euteticidade**,^{25,18} (*deep eutectic solvents*)²⁶

ou simplesmente solventes eutéticos (também conhecidos como líquidos iônicos de terceira geração), cujo o objetivo é serem substitutos dos líquidos iônicos (LI),²⁷ pois seriam mais baratos, de síntese mais simples, menos tóxicos, mais biodegradáveis, entre outras características verdes, que os tornariam preferíveis aos líquidos iônicos de 1ª e 2ª gerações, já que, em tese, possuiriam as mesmas propriedades que tornam os LI interessantes.²⁸

~~~~~  
 \*Nos trabalhos de Lopes e col.<sup>25</sup>, e Lenardão e col.<sup>18</sup>, essa palavra foi traduzida como “solvente eutético profundo”. Os autores presentes consideram esta tradução inadequada, porque profundo (*deep* no inglês) neste caso quer dizer: intenso, em alto grau. Então, o termo literal seria “solvente profundamente eutético”. Porém, a transformação do adjetivo *eutético*, no substantivo derivado *euteticidade*, torna mais claro os diferentes graus em que um solvente pode ser eutético. Desta forma, a palavra euteticidade foi escolhida como uma tradução mais adequada.

Um exemplo semelhante a esse é a palavra *polar*. Na literatura acadêmica não são comuns expressões do tipo: “solvente *polar* profundo” ou “solvente profundamente *polar*”. A expressão de uso corrente para esse caso é: solvente de alta *polaridade*.

~~~~~

Paralelamente ao estudo de solventes verdes, existe ainda a utilização de tecnologias verdes para transferência de energia a um meio reacional. As micro-ondas (MO) e o ultrassom têm ganhado destaque nos últimos anos como fontes indutoras de reações químicas. Com diminuição no tempo reacional, melhora na seletividade e rendimento de produtos,²⁹ essas tecnologias são uma aposta para o futuro, não só da química, mas também de outras áreas do conhecimento que necessitem de uma fonte de aquecimento. Como o foco do artigo é a tecnologia de MO, a abordagem do texto será voltada a esse assunto, mas fica registrado que existem pesquisas promissoras explorando os potenciais do ultrassom (sonoquímica) em conjunção com glicerol como solvente verde.³⁰

Atualmente, quase todas as reações químicas realizadas com aquecimento convencional, são também estudadas com a tecnologia de MO (a maior parte em escala de bancada). E existe ampla literatura

cobrindo essas aplicações.³¹⁻⁵¹ Uma vez que, a alta polaridade do glicerol favorece sua interação com o campo elétrico da radiação, isso o torna excelente candidato a meio absorvedor de energia em reações induzidas por micro-ondas. E como pode se presumir, ele é utilizado como solvente verde em conjunção com MO.⁵² Isto une características importantes do ponto de vista ambiental, pois, a conjunção desses dois fatores (solvente verde e tecnologia de aquecimento mais limpa) aumenta a inocuidade (*greenness*) total do processo. Sendo o Brasil um dos principais produtores mundiais de biodiesel e,^{53,5} conseqüentemente, de glicerol, e aliada a necessidade de protocolos sintéticos mais verdes, faz com que trabalhos em língua portuguesa voltados a essa temática, ganhem cada vez mais importância. Neste sentido, este trabalho traz uma revisão da literatura focada no assunto *glicerol como solvente verde em reações induzidas por MO*.

2. Aquecimento com MO

2.1. Introdução

As MO são radiações eletromagnéticas não ionizantes cujo número de ciclos de oscilação por segundo, são equiparáveis aos tempos de rotações e inversões moleculares, ou seja, dos movimentos moleculares como um todo (vibração, rotação e translação das moléculas). A maioria moléculas/meios reacionais são não-magnéticos (permeabilidade unitária), isso significa que a interação desses materiais com um campo oscilante se dará unicamente com o componente elétrico da radiação eletromagnética – logo, a discussão que segue será voltada principalmente para materiais não-magnéticos. A magnitude da interação da radiação eletromagnética com o material (conhecido como dielétrico) é quantificada por uma grandeza chamada de permissividade. A permissividade é uma propriedade que permite quantificar a resposta de um material na presença de um campo elétrico. O símbolo comumente utilizado para representa-la é ε . Sendo que esta última é um valor absoluto que possui a unidade de F/m (Faraday por metro). Quando se relaciona à permissividade vácuo (ε_0) é

definida como $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$, onde passa a ser chamada de permissividade relativa, ε_r , ou constante dielétrica (apesar de não ser constante!). A permissividade relativa varia com a frequência, temperatura, pressão, etc. (sendo que na frequência 0, ou seja, em um campo estático, é conhecida como permissividade estática, ε_s) e da interação do material com campos em alta frequência surge o fenômeno de dissipação dielétrica (conhecido como perda dielétrica). Para levar em consideração esse fenômeno de dissipação, a permissividade relativa se torna complexa (ε_r^*) e consequentemente possui uma parte real (ε_r') e imaginária (ε_r''), $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$. Muitos artigos chamam ε_r' de constante dielétrica ou permissividade real mas, um nome mais exato seria *parte real da permissividade relativa complexa*.⁵⁴ Já ε_r'' é conhecido como fator de perda, perda dielétrica, permissividade imaginária ou mais exatamente *parte imaginária da permissividade relativa complexa* e sua origem física está nos fenômenos de polarizações existentes no material.⁵⁴ Essas polarizações podem ser dos tipos, dipolar, eletrônica, atômica (ou iônica) e interfacial (ou Maxwell-Wagner). Acrescentando que a condutividade (σ) também contribui para a dissipação. Devido a esses fenômenos não serem facilmente discerníveis uns dos outros, estes termos são agrupados em um fator de perda efetivo (ε_{ef}''),⁵⁵

$$\varepsilon_{ef}'' = \varepsilon_d'' + \varepsilon_e'' + \varepsilon_a'' + \varepsilon_i'' + \sigma/\varepsilon_0\omega$$

Onde os subscritos *d, e, a, i*, significam dipolar, eletrônica, atômica e interfacial, respectivamente. Lembrando que todos esses termos são dependentes da frequência. Sendo que a frequência quando multiplicada por 2π , é chamada de frequência angular (ω). Por uma questão de concisão textual, as partes real e imaginária da permissividade relativa complexa serão grafadas como ε' e ε'' , respectivamente. Assim, a razão de ambas ($\varepsilon''/\varepsilon'$) é chamada de tangente de perda – ou $Tg\delta$ – que muitos textos

acadêmicos de “Química Induzida por Micro-ondas” (QIMO) definem como “a habilidade do material de converter a energia da onda eletromagnética em calor”.³¹

Esses termos (ε' , ε'' e $Tg\delta$) são conhecidos como *parâmetros dielétricos*, e eles caracterizam como um material se comporta exposto à radiação de MO. Dessa forma, definem também se um material é bom absorvedor de energia de MO ou não. O glicerol por ser um composto polar, possui valores relevantes desses parâmetros (seção

2.2) e conseqüentemente, apresenta significativa absorção de radiação. Isso justifica o interesse na sua aplicação como solvente em reações com micro-ondas. Por fim, cabe mencionar que apesar de serem utilizados na QIMO (com elementos passíveis de aquecimento ou catalisadores absorvedores),³¹ solventes apolares possuem baixa absorção e não possuem valores significativos de ε'' . O ciclohexano por exemplo, é um solvente apolar e em razão disso é essencialmente transparente as micro-ondas, apresentando um fator de perda que é próximo de zero.⁵⁶ Devido a isso, não serão tratados neste trabalho.

2.2. Propriedades dielétricas

Como colocado na seção 2.2, as propriedades dielétricas definem a interação de um material com a radiação eletromagnética. Sendo que no aquecimento dielétrico a componente imaginária, ε'' , é a que diz respeito a maior ou menor absorção da energia da onda por um material – seção 2.3. Este simples fato, demonstra que fazer comparações entre solventes ou outros materiais quaisquer, utilizando apenas ε_s ou ε' , pode levar à conclusões equivocadas. Outra forma de comparação muito utilizada, é aquela que invoca a tangente de perda como parâmetro comparativo. Comparações que se baseiam neste parâmetro possuem seu grau de precisão, pois – lembrando –, a $Tg\delta$ nada mais é do que $\varepsilon''/\varepsilon'$, logo, por conter a parte imaginária, a $Tg\delta$ refletirá o aspecto absorptivo do material em algum grau. No entanto, uma comparação mais exata seria possível a partir da utilização do próprio termo ε'' como parâmetro comparativo. Isso porque a complexidade da permissividade advém do fato de que a onda eletromagnética sofre atenuação quando adentra um meio que não o vácuo. Ou, em outras palavras, sempre que a radiação eletromagnética entrar em um meio e sofrer efeitos de atenuação, a permissividade desse meio será complexa e a sua parte imaginária será negativa (justamente para considerar o

efeito de atenuação).⁵⁷ Essa é a definição original encontrada nos livros acadêmicos de eletromagnetismo.^{57,58} Feito este explanatório, considerar-se-á as comparações entre os solventes utilizando o fator de perda, como sendo mais representativa do que com a $Tg\delta$.

Os parâmetros dielétricos dependem de vários fatores onde pode-se elencar os quatro principais como: 1) composição do material, 2) pressão, 3) temperatura e 4) frequência. Como este trabalho trata de solventes puros em pressão ambiente – lembrando também que são líquidos isotrópicos –, os dois primeiros fatores são irrelevantes. Então, a dependência principal do fator de perda seria com a frequência e temperatura, $\varepsilon''(f, T)$ – sendo que esse raciocínio pode ser estendido para ε' . Com relação a frequência, cabe mencionar que a legislação permite que apenas determinadas bandas possam ser usadas com propósito de aquecimento. Essas frequências pertencem à uma classe chamada de *frequências livres*, que são frequências destinadas para aplicações industriais, científicas e médicas. Devido a isso são também conhecidas como *frequências ISM (industrial, scientific and medical)*. As frequências livres são regulamentadas no Brasil pela ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações) e a **Tabela 1** mostra quais são as bandas permitidas.⁵⁹

Como as bandas são estreitas, os geradores de MO são projetados para operar na frequência central. Devido a estreiteza da banda e o espectro de MO de materiais serem de banda larga,⁶⁰ é razoável assumir o valor de ε'' (e ε') do material na frequência central, sem com isso, incorrer em valores errados caso o gerador não esteja exatamente nesta frequência. Pois, cabe salientar, que esta última situação é bastante corriqueira, e em razão disso – para uma análise mais pormenorizada do aquecimento – muitos autores recomendam a medida do espectro do gerador.⁶¹ As frequências mais utilizadas ao redor do mundo no intuito de aquecimento são as de 0,915 e 2,45GHz. Então, limitar-se-á o comparativo a estas

duas frequências.

Com relação a dependência de ε'' com temperatura é importante destacar que apesar dessa informação ser amplamente conhecida na literatura, nem sempre lhe é dada a devida consideração. Uma situação relativamente comum de se encontrar em trabalhos acadêmicos, é o autor colocar uma tabela com dados dielétricos de várias substâncias em uma frequência e uma temperatura (normalmente 2,45GHz e temperatura ambiente $\sim 20-25^\circ\text{C}$),^{31,39,49,62} e

então fazer uma discussão comparativa sobre a absorção de um solvente com relação aos outros. Contudo, a questão a ser pontuada é que na discussão realizada, as conclusões que daí derivarem são *válidas somente na temperatura em que os dados dielétricos estão disponíveis*. O problema é que, em muitos casos, esta última assertiva não é observada. Para ilustrar melhor essa questão, a Figura 1 apresenta dados dielétricos em função da temperatura para vários solventes.

Tabela 1. Frequências permitidas para aquecimento no Brasil⁵⁹

| Frequências ISM | |
|---------------------|---------------|
| Banda | $f_{central}$ |
| 13,553 - 13,567 MHz | 13,56 MHz |
| 26,957 - 27,283 MHz | 27,12 MHz |
| 40,66 - 40,70 MHz | 40,68 MHz |
| 902 - 928 MHz | 915 MHz |
| 2,400 - 2,500 GHz | 2,45 GHz |
| 5,725 - 5,875 GHz | 5,800 GHz |
| 24 - 24,25 GHz | 24,125 GHz |

Na Figura 1 (A), observa-se que na temperatura de 10°C em 0,915GHz o glicerol é o composto que apresenta o menor fator de perda. Nestas condições, o valor de ε'' do etanol e metanol são mais que o dobro do glicerol e o valor do etilenoglicol é aproximadamente quatro vezes maior. Contudo, com o aumento da temperatura observa-se uma queda acentuada nos fatores de perda de todos os solventes, exceto o glicerol, que por sua vez, apresenta um aumento significativo no valor de ε'' . Em 2,45GHz – Figura 1 (C) – o comportamento

dielétrico do glicerol é semelhante àquele observado para 0,915GHz, uma vez que, seu fator de perda aumenta com o aumento da temperatura, porém em uma intensidade menor do que em 0,915GHz. A água, o metanol e o DMSO, apresentam uma diminuição do ε'' com o aumento da temperatura. O etanol apresenta um aumento do valor de ε'' até 50°C ; o mesmo vale para o etilenoglicol até 40°C , no entanto, após essa temperatura o fator de perda começa a diminuir.

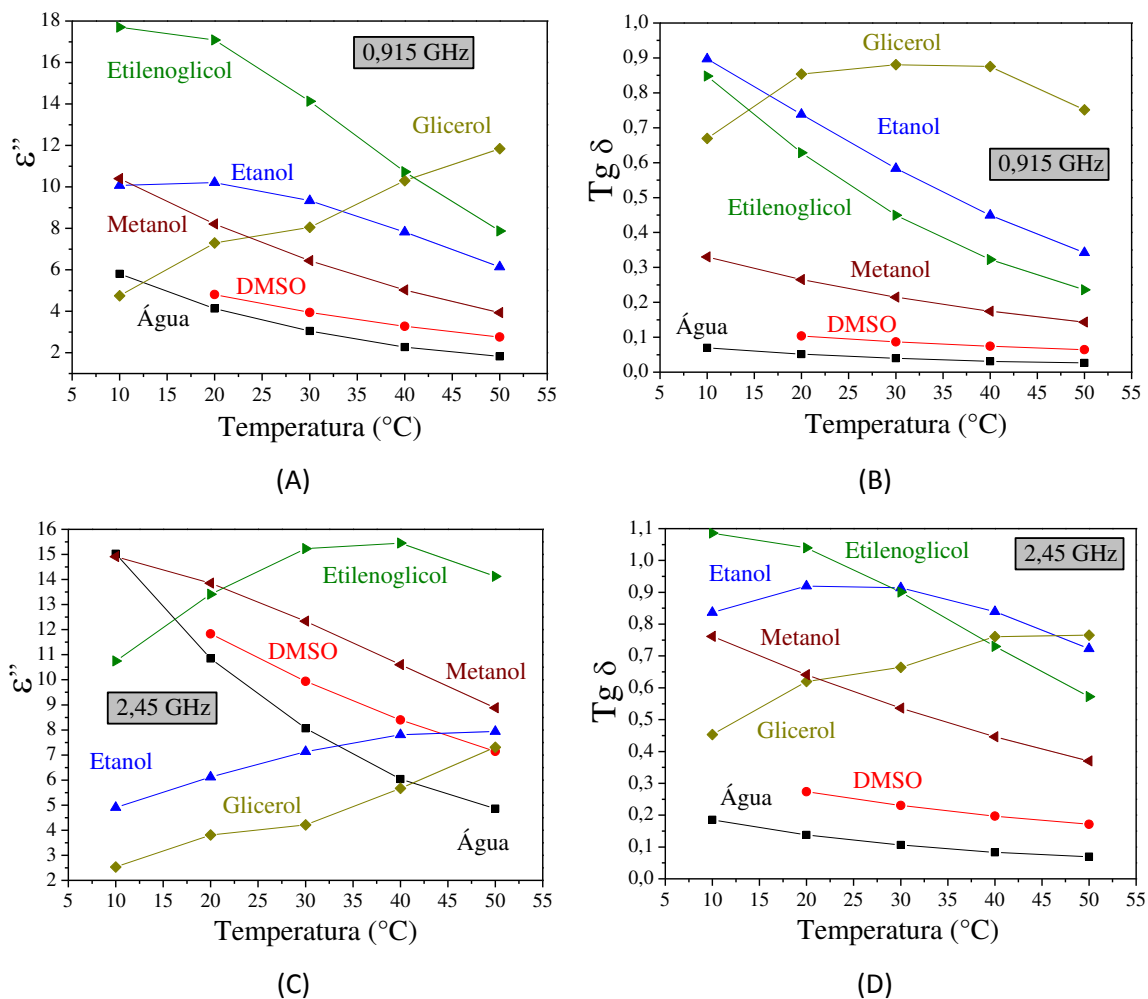


Figura 1. Dados dielétricos de vários solventes. (A) ϵ'' em 0,915GHz; (B) $Tg\delta$ em 0,915GHz; (C) ϵ'' em 2,45GHz e (D) $Tg\delta$ em 2,45GHz. Referências: Água,⁶³ glicerol,⁶⁴ etanol, metanol, dimetil sulfóxido (DMSO) e etilenoglicol⁶⁵

A Figura 1 deixa claro que cada solvente possui um comportamento dielétrico particular e o conhecimento destes comportamentos é fundamental para a escolha do melhor solvente. Enquanto alguns possuem uma diminuição da absorção com a temperatura, outros possuem um aumento da absorção com a temperatura. Este último caso em particular, é importante por ser a origem do fenômeno chamado de *fuga térmica*, uma vez que, no aquecimento dielétrico, o que caracteriza a fuga térmica é o aumento do fator de perda concomitantemente com a temperatura.⁵⁵ Isso acarreta um aumento na absorção de

energia das MO pelo meio reacional, que acarreta outro aumento de temperatura, que aumenta o fator de perda novamente e assim sucessivamente. Com isso, forma-se um ciclo sinérgico que dificulta o controle da temperatura e do processo reacional. Por essa razão o conhecimento das propriedades dielétricas dos reagentes e meios reacionais em geral, são imprescindíveis para o controle seguro de processos induzidos com micro-ondas.

Partindo dos valores de ϵ'' e $Tg\delta$ (somente para traçar um paralelo), coloca-se na Tabela 2 a ordem de absorção dos solventes para as temperaturas de 20 e 50 °C.

Tabela 2: Absorção dos solventes de acordo com dados dielétricos

| Frequência | Critério | Temperatura | Ordem de absorção (decrecente) |
|------------|--------------|-------------|---|
| 0,915 GHz | ϵ'' | 20°C | EtGOL>EtOH>MeOH>Gli>DMSO>H ₂ O |
| | | 50°C | Gli>EtGOL>EtOH>MeOH>DMSO> H ₂ O |
| | Tg δ | 20°C | Gli> EtOH> EtGOL>MeOH>DMSO> H ₂ O |
| | | 50°C | Gli> EtOH> EtGOL>MeOH>DMSO> H ₂ O |
| 2,45 GHz | ϵ'' | 20°C | MeOH>EtGOL> DMSO>H ₂ O>EtOH> Gli |
| | | 50°C | EtGOL> MeOH> EtOH>Gli> DMSO> H ₂ O |
| | Tg δ | 20°C | EtGOL> EtOH> MeOH>Gli> DMSO> H ₂ O |
| | | 50°C | Gli> EtOH> EtGOL>MeOH>DMSO> H ₂ O |

Os dados da Tabela 2 deixam evidente que dependendo do critério adotado, a discussão sobre absorção de solventes pode apresentar conclusões diferentes. Pois, a utilização do critério por valor de ϵ'' ou Tg δ , implicará em ordens diferentes de absorção. Assim, escolheu-se aqui o ϵ'' como critério de absorção, cuja razão é esclarecida na seção 2.3. Em uma dada frequência de operação, a ordem de absorção depende da temperatura. Por exemplo, considerando um processo cuja frequência de operação seja 0,915 GHz e temperatura de 20°C, pode-se dizer que o solvente que mais absorverá energia de MO é o etilenoglicol (EtGOL). Mas se mudarmos a temperatura do processo para 50°C, a última alegação já não é mais válida, pois, nesta nova situação quem absorverá mais é o glicerol. O mesmo cuidado deve ser tomado com outras frequências e temperaturas. Disso decorre a importância de se obter os parâmetros dielétricos dos solventes e meios reacionais em função da temperatura – onde

a temperatura do processo esteja contemplada – pois, assim será possível realizar comparações mais realísticas. O próprio glicerol é utilizado em condições térmicas que vão da temperatura ambiente até 290°C, seu ponto normal de ebulição.

2.3. Absorção dielétrica

O fenômeno de absorção dielétrica é extremamente importante para QIMO. Este fenômeno é simplesmente a transformação da energia eletromagnética em calor. Ou seja, a dissipação da energia da onda quando adentra um meio. Os dois parâmetros da absorção dielétrica são: potência dissipada/absorvida e distância de penetração (D_p).

Partindo das equações de Maxwell, a potência dissipada em um material (ou seja, a energia absorvida, P_{dis} ou P_{abs}) é dado pela equação Equação 1.⁵⁵

$$P_{dis} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot E_{rms}^2 \cdot V \quad \text{Eq. 1}$$

Onde V é o volume (m^3), E_{rms}^2 é a raiz quadrática média do campo elétrico (V/m) e P_{dis} é a potência absorvida (W). A partir de

$$P_{abs} = \frac{M \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1)}{\Delta t} \quad \text{Eq. 2}$$

A equação relaciona a massa (M em Kg), a capacidade calorífica (C_p em J/Kg.°C), variação de temperatura ($T_2 - T_1$, final – inicial, em °C) com a variação do tempo (Δt em s).

Já a distância de penetração, ou profundidade de penetração, é definida como a distância da superfície do dielétrico na qual a magnitude do campo é reduzida

$$Dp = \frac{c}{\sqrt{2} \cdot 2\pi f} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon' [\sqrt{1 + (Tg\delta)^2} - 1]}} \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo c a velocidade da luz (m/s). Fazendo um rearranjo adequado na equação

$$Dp = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{c}{\omega} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2 - \epsilon'}} \quad \text{Eq. 4}$$

A Dp é muito citada em livros acadêmicos de QIMO,^{31,44,46} principalmente pelo fato de que se a distância de penetração for baixa o aquecimento ocorre somente superficialmente. Como foi colocado por Campos (2012),⁶⁶ a Dp quantifica o alcance da onda em meio reacional. Assim, quando se fala que as MO fornecem um aquecimento volumétrico,⁴⁴ isso só é verdadeiro quando as dimensões do recipiente onde está o material são da mesma ordem de grandeza que a sua Dp .

Das equações 1, 2 e 4, pode se observar que o parâmetro dielétrico mais importante para a absorção da energia da onda por um dielétrico é o fator de perda e não a tangente, pois, esta última não aparece em nenhuma das equações supracitadas. Apesar

considerações termodinâmicas, têm-se a equação 2.⁵⁵

para $1/e$ ($\approx 0,368$) da intensidade do campo na superfície. Esse parâmetro é importante para o projeto de reatores, pois fornece uma indicação sobre a dimensão da cavidade a ser construída em função da frequência utilizada.³⁶ Segundo Metaxas e Meredith (1983),⁵⁵ a distância de penetração para um meio não-magnético é,

3, é fácil demonstrar que outra forma equivalente sua, que explicita o ϵ'' , é:

da $Tg\delta$ aparecer na equação 3, o rearranjo de 3 em 4 deixa claro que a tangente de perda é apenas um *parâmetro derivado* das partes real e imaginária. Apesar desta última observação ser óbvia (até mesmo pela definição de $Tg\delta$), o que leva muitos trabalhos a utilizarem a $Tg\delta$ ao invés de ϵ'' como critério comparativo, não parece ser óbvio. Diante do exposto, fica claro o motivo dos autores deste trabalho adotarem o ϵ'' e não a tangente de perda como critério comparativo.

3. Reações Químicas induzidas por MO em meio glicerólico

A utilização das MO para aquecimento de reações químicas só é possível por meio de um sistema adequado de aplicação. Neste sentido, a tecnologia de MO ainda é mais cara que a convencional por se tratar normalmente de um sistema mais complexo. Isso é particularmente verdadeiro para sistemas de MO de maior porte. A literatura apresenta diversos estudos de projetos de sistemas para aquecimento com MO.⁶⁶⁻⁷⁰ A complexidade do projeto desses sistemas advém do fato que a distribuição de campo eletromagnético dentro do reator de MO depende da frequência e potência da fonte, geometria do aplicador, geometria da carga e propriedades eletromagnéticas da carga (permissividade e permeabilidade). A consideração adequada de todos esses fatores fará com que a potência fornecida pela fonte seja absorvida pela carga de forma ideal (situação designada em engenharia de MO como *casamento de impedância*). Além disso, uma particularidade desses sistemas é com relação a medida de temperatura do meio sob incidência das micro-ondas. O problema é que sensores de temperatura comumente utilizados no aquecimento convencional não podem ser utilizados diretamente em uma cavidade de micro-ondas, devido à alta intensidade de campo no interior da mesma. Isso induz uma forte corrente elétrica nas partes metálicas dos sensores acarretando distorções nos valores medidos, além de que, ainda há o risco de arco voltaico dentro do reator.⁴⁴ As

tecnologias normalmente usadas são os termômetros de infravermelho (aferação externa) e fibra ótica (aferação interna). Contudo, as temperaturas medidas com esses termômetros podem divergir uma da outra,³¹ sendo que os valores mais confiáveis desse parâmetro são fornecidos pelos sistemas de fibra ótica, por serem usados em contato direto com o meio reacional. Assim, sempre que a forma de aferição for realizada com termômetro de infravermelho, é prudente ter cautela na hora de comparar os resultados obtidos com aquecimento por MO e convencional. Essa ressalva deve ser feita, pois podemos cair no erro de inferir efeitos que não são verdadeiros, apenas fruto de uma medida térmica incorreta.

Deste modo, a evolução da Química induzida por MO passa necessariamente pelo projeto sistemas de MO adaptados às peculiaridades de cada meio reacional (alta pressão, alta temperatura, meios corrosivos, etc.).

A tabela 3 resume informações sobre diferentes sistemas de aquecimento (reatores) utilizando glicerol como solvente. Foi dado destaque para o tipo de reação, condições reacionais, se é catalisada ou não, e o rendimento obtido. É importante frisar que para todos os estudos da tabela 3, os sistemas de aquecimento com MO utilizados não eram otimizados para a reação em questão, inclusive os sistemas de MO comerciais (vendidos como *reatores de MO*). O projeto adequado necessariamente passaria pela caracterização dielétrica do material, simulação eletromagnética da estrutura, construção e teste do sistema completo.^{55,61}

Tabela 3. Reações com o glicerol como solvente em conjunção com aplicação de MO

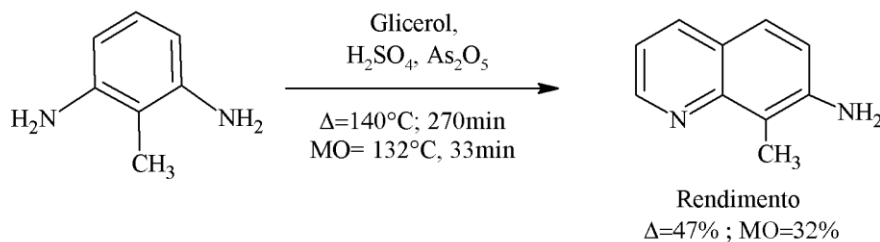
| Aplicação | Condição | Reator | Catalisador | Rendimento | Referência |
|--|--|---------------------|---|------------|------------|
| Síntese de quinolinas | <ul style="list-style-type: none"> ☞ 132°C ☞ 33min | Projeto do INCDTIM* | H ₂ SO ₄ e As ₂ O ₅ | 32% | 71 |
| Síntese de Nanopartículas de Pt, Pd, Ag e Ru | <ul style="list-style-type: none"> ☞ Ciclos de 900W ☞ Rampa de 25° até | Forno comercial | - | 18 – 85% | 72 |

| | | | | | |
|--|--|---------------------------------------|---|------------|----|
| | 290°C ↻ 2min | | | | |
| Reação de acoplamento de Heck | <ul style="list-style-type: none"> ➤ 900W ➤ 80°C ➤ 5min ➤ sistema fechado | Forno comercial | 5% Pd/C meio heterôgeneo | 78% | 73 |
| Acoplamento de Heck/Suzuki | <ul style="list-style-type: none"> ↻ Rampa de 26 até 117°C ↻ 10min | Forno de 900W | Pd(OAc) ₂ (TPPTS) ₂ meio homogêneo | 45 – 93% | 74 |
| Reação de Wolff-Kishner | <ul style="list-style-type: none"> ↻ 110°C ↻ 5 – 10min | Crystal WP900 (Forno) | KOH | 100% | 75 |
| Hidrogenação do benzaldeído com glicerol como solvente e fonte de Hidrogênio | <ul style="list-style-type: none"> ↻ Rampa de 26°C até 72°C ↻ 3min | Forno comercial | Dimero-Ru(<i>p</i> -cumeno)Cl ₂ | 33% | 76 |
| Reação de Metátese de fechamento de anel | <ul style="list-style-type: none"> ➤ 400W ➤ 40°C ➤ 15 – 120min ➤ Sistema fechado | Não Informado | Grubbs; Hoveyda–Grubbs; Zhan | 43-100% | 77 |
| Síntese de 2-cianometil-4-feniltiazóis | <ul style="list-style-type: none"> ➤ 40 – 45W ➤ 95 – 120°C ➤ 3,5 – 4,5min | Sistema de Micro-ondas Biotage | - | 69-95% | 78 |
| Síntese de tióis heterociclicos | <ul style="list-style-type: none"> ➤ 30 – 90W ➤ Rampa de T_{ambiente} até 127 – 277°C ➤ 1 – 5min | Biotage Initiator 2.5 | - | 64 – 94% | 79 |
| Hidrotiulação de alcenos terminais | <ul style="list-style-type: none"> ↻ 100W ↻ 90°C ↻ 15 – 30min | CEM Explorer | KF/ Al ₂ O ₃ | 72-95% | 80 |
| Reação de acoplamento de Suzuki | <ul style="list-style-type: none"> ➤ 40 – 45W ➤ 80 e 90°C ➤ 30min. ➤ Sob atmosfera de N₂. | Microsynth-Milestone | PdCl ₂ e Pd(OAc) ₂ | 69 – 78% | 81 |
| Liquefação de lignina | <ul style="list-style-type: none"> ↻ 130–180°C ↻ 5 – 15min ↻ 1 – 3% de cat. | CEM Microwave Discovery System | Ácido sulfúrico 98% | 95 – 99,7% | 82 |
| Reação de transferência de hidrogênio | <ul style="list-style-type: none"> ➤ 120°C ➤ 1 – 2h ➤ Sistema fechado | Biotage Initiator 60 EXP [®] | KOH | 0 – 95% | 83 |
| Oxidação de tióis | ➤ 100W | CEM Explorer | Na ₂ CO ₃ e Cs ₂ CO ₃ | 92% | 84 |

| | | | | | |
|--|---|--|--------------------------------|---------------|----|
| à dissulfetos | ➤ 120°C ➤ 15min ➤ 7 atm | | | | |
| Síntese de cristais de wurtzita de CdSe | ➤ 450W ➤ 10 min | Sistema de MO Samsung HV-367AWJ | - | Não informado | 85 |
| Síntese verde de nanofios de Ag | ➤ 60 – 180W ➤ 100°C ➤ 1 – 60min ➤ 12,2–19atm | CEM Discovery | - | Até 90% | 86 |
| Síntese de nanopartículas de metais nobre | ➤ 60 – 100°C ➤ 2 - 12min ➤ 2 - 17atm | CEM Discovery | - | Até 90% | 87 |
| Síntese de quinoxalinas | ➤ 100–200W ➤ 80–100°C ➤ 3–10min | Sistema de síntese Micro-ondas™ focada CEM | - | 83 – 95% | 88 |
| Despolimerização do policarbonato | ➤ 700-800W ➤ 150-180°C ➤ 1,5-24min | Milestone Mico SYNTH Ethos 1600 | NaOH | 100% | 89 |
| Liquefação de resíduos de bambu | ➤ 120-180°C ➤ 2-14min | Milestone MEGA Laboratory microwave | H ₂ SO ₄ | ~90% | 90 |
| Ciclo adições alcino-azida | ➤ 250W ➤ 100°C ➤ 30min | Sistemas de síntese CEM e Anton Paar | - | 32 – 90% | 91 |
| Síntese de nano cristais de TiO ₂ anatase | ➤ 450W | Sistema de MO Samsung HV-367AWJ | - | Não informado | 92 |

2007 Găină e col.⁷¹ utilizaram irradiação de MO com glicerol para realizar a reação de síntese do 7-amino-8-metil-Quinolina à partir do 2,6-Diaminotolueno (Esquema 1). Esta era a primeira etapa reacional para a obtenção de uma série de quinolinas, sendo que foi a única etapa reacional a utilizar glicerol como

solvente. Os autores fizeram uma comparação com aquecimento convencional, em temperaturas próximas, e constataram que com MO a reação foi muito mais rápida. Os detalhes estão colocados no Esquema 1.



Esquema 1

2007 Grace e Pandian,⁷² publicaram um trabalho relatando a utilização de micro-ondas como fonte de aquecimento, glicerol como solvente e agente redutor para a síntese de nanopartículas de Pt, Pd, Ru e Ag. Os autores observaram que as micro-ondas tem uma influência decisiva nos tamanhos e formatos das partículas. Verificou-se que para a Pt, o tamanho médio das partículas foram de 6 e 2 nm com aquecimento convencional e MO respectivamente. Em relação à distribuição desses tamanhos, no aquecimento convencional um percentual cerca de 55% das partículas estavam com aquele diâmetro médio, já com micro-ondas esse percentual subiu para 85%. Com o Pd o tamanho médio foi de 10,2 e 7 nm com aquecimento convencional e MO,

respectivamente. Aproximadamente 36 e 26% das partículas com aquecimento convencional e MO, respectivamente, possuíam tamanho naqueles diâmetros médios. A formação de nanoprismas foi observada nessa reação realizada com MO, mas não para o aquecimento convencional. Para a Ag os tamanhos médios foram de 12,2 e 10 nm, e a distribuição de partículas em 18 e 47% para aquecimento convencional e MO, respectivamente. Nota-se um aumento significativo na distribuição de tamanhos do aquecimento convencional para o MO. Com o rutênio o tamanho médio das partículas foi de 2,9 e 2 nm e sua distribuição de 50 e 52%, para aquecimento convencional e MO, respectivamente. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Tamanho e distribuição de partículas⁷²

| Elemento | Tamanho (nm) / Percentual de distribuição das partículas ^a | |
|----------|---|--------------------------|
| | Convencional ^b | Micro-ondas ^c |
| Pt | 5,8 – 6,2 / 55% | 1,9 – 2,1 / 85% |
| Pd | 9,8 – 10,6 / 36% | 6,8 – 7,1 / 26% |
| Ag | 12 – 12,4 / 18% | 9,9 – 10,2 / 47% |
| Ru | 2,7 – 3,1 / 50% | 1,8 – 2,2 / 52% |

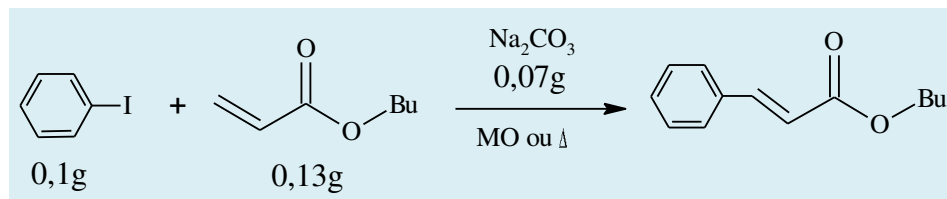
^a O percentual restante não foi informado pelo autor. ^b 1h até alcançar o ponto de ebulição do solvente (290°C). ^c 2min até alcançar o ponto de ebulição do solvente (290°C)

2007 A reação de acoplamento de Heck (Esquema 2) utilizando indução por micro-ondas e glicerol como solvente foi estudada por Dlugy e col.⁷³ Nesse estudo foi comparado aquecimento convencional utilizando catálise homogênea e heterogênea. Sendo que o aquecimento com

micro-ondas foi utilizado somente na catálise heterogênea. Os autores verificaram que a catálise homogênea e heterogênea com aquecimento convencional, forneceram conversões de 100%. Contudo, vale ressaltar que a quantidade de catalisador heterogêneo foi maior que a homogênea (0,106 e 0,0161 g, respectivamente) e a quantidade de horas

foi menor (3 e 4 h, respectivamente). Usando MO e catálise heterogênea a conversão diminuiu (de 100 para 78%), contudo o tempo

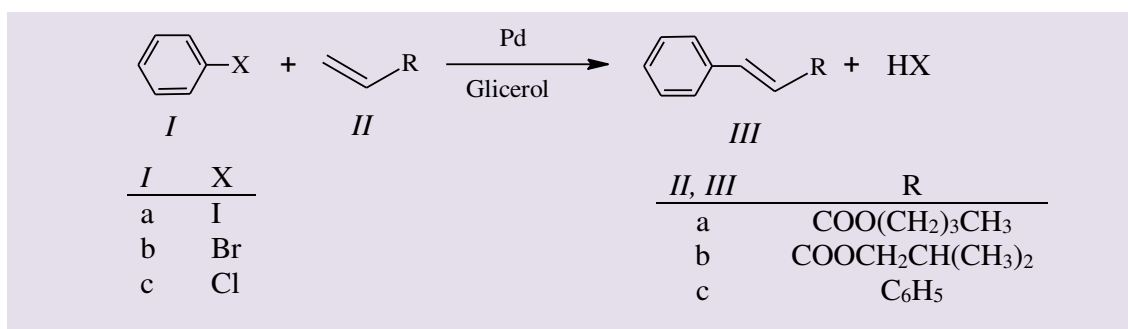
para alcançar essa conversão foi muito menor, somente 5 min. Ou seja, uma aceleração da reação de 36 e 48 vezes.



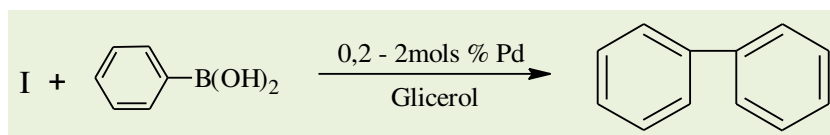
Esquema 2

2007 Continuando os estudos da reação de acoplamento de Heck (Esquema 3), Wolfson e Dlugy realizaram comparação entre aquecimento convencional e MO para catálise homogênea.⁷⁴ Utilizando o complexo de paládio $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{TPPTS})_2$ em meio glicérico básico (Na_2CO_3), os autores verificaram que o processo com MO foi 24 vezes mais rápido do que com convencional (10 e 240 min, respectivamente), apesar de ter se constatado uma diminuição no rendimento (de 100 para 75%). Nas mesmas condições foi realizado um acoplamento de Suzuki (Esquema 4). Com aquecimento

convencional o tempo e rendimento reacional, foram de 60min e 75%. Já com aquecimento por MO, os números foram de 10 min e 82%. No caso do acoplamento de Suzuki, percebe-se que além do aumento na velocidade reacional, há um aumento no rendimento. No entanto, cabe mencionar que as reações com aquecimento convencional foram feitas em temperatura constante (80°C), enquanto que com MO foi utilizada rampas de aquecimento, partindo de 26 até 117°C para ambos acoplamentos. Isso pode explicar perfeitamente a diferença na taxa reacional.



Esquema 3



Esquema 4

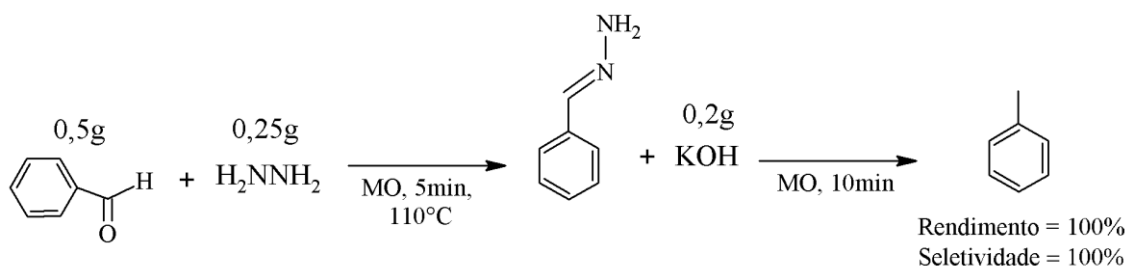
2009 Wolfson e col.⁷⁵ relataram a redução de compostos carbonílicos em meio glicerólico utilizando aquecimento convencional. As reações de redução utilizadas como exemplo foram: Benzaldeído a álcool benzílico e etil acetoacetato à etil hidróxibutirato. Onde várias vantagens relacionadas à utilização do glicerol foram destacadas:

✓ Possibilidade de uso de maior temperatura reacional.

✓ Não é necessário resfriamento do sistema reacional devido alta estabilidade térmica e alto ponto de ebulição do glicerol (pois a reação feita de forma tradicional utiliza etanol, metanol, água ou uma mistura deles para dissolver o hidreto metálico. Essa dissolução por se tratar de um evento extremamente exotérmico, necessita de resfriamento intenso para manter os solventes na fase líquida).

✓ Além disso quando se utiliza de agentes redutores fortes como alumínio hidreto de lítio é necessário a secagem do solvente para evitar explosões, mas com o glicerol esse pré-tratamento se mostrou desnecessário (mas foi recomendado cautela no manuseio. Para aplicações em escala maior é necessário fazer uma análise termodinâmica do hidreto em glicerol).

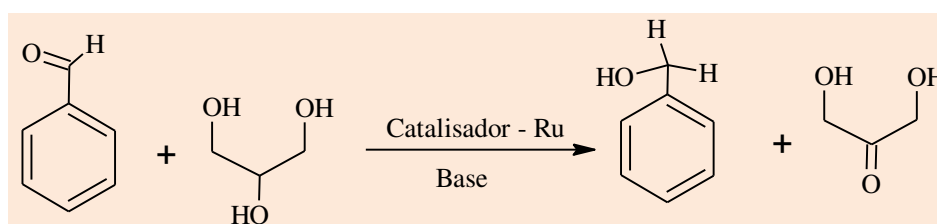
A única reação estudada usando glicerol e micro-ondas foi a de redução do benzaldeído a tolueno por meio da reação Wolff-Kishner (Esquema 5). Também nesta reação os autores obtiveram alto rendimento e seletividade, em tempos curtos. Assim, para as reações de redução carbonílica estudadas, comprovou-se a eficiência do glicerol como bom solvente verde tanto para o aquecimento convencional quanto com micro-ondas.



Esquema 5

2010 Tavor e col.⁷⁶ realizaram reações de hidrogenação do benzaldeído usando glicerol como solvente e fonte de hidrogênio (Esquema 6). De vários protocolos, verificou-se que o melhor resultado foi utilizando KOH como base, Dimero-Ru(*p*-cumeno)Cl₂ como

catalisador. Com aquecimento convencional em 70°C, conseguiu-se 27% de rendimento após 5h. Já com micro-ondas, em 3 min a temperatura da mistura reacional subiu de 26°C para 72°C e o rendimento foi de 33%. Ou seja, rendimento um pouco maior em um tempo muitíssimo menor com micro-ondas.



Esquema 6

2010 Bakhrou e col.⁷⁷ reportaram a metátese de fechamento de anel (MFA) da reação da N,N-dialiltosilamina, com vários catalisadores comerciais (Grubbs, Hoveyda-Grubbs e Zhan) utilizando aquecimento por micro-ondas e glicerol como solvente (Esquema 7). Foram obtidos rendimentos variados com os diferentes catalisadores comerciais. Os fatores que influíam no rendimento da reação, foram elencados como se segue:

~~~~~  
 1) Solubilidade do substrato e do catalisador em glicerol. 2) Viscosidade do meio e propriedade de difusão dos componentes. 3) Absorção da energia das micro-ondas pelo meio.  
 ~~~~~

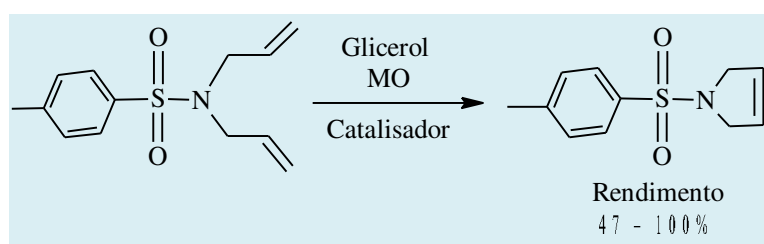
1) Foi observado que uma reação que se mostrava com baixos rendimentos em meio glicérico, apresentava rendimentos maiores em um meio com solubilidade maior (diclorometano).

2) Comparações entre reações feitas em glicerol apresentaram o mesmo

comportamento, ou seja, quanto mais o substrato e o catalisador fossem solúveis no glicerol, maior o rendimento. Isso pode ser atribuído à uma questão intrínseca da catálise heterogênea, já que a diferença de fases implicará na ocorrência de fenômenos de transporte (difusão, adsorção, etc.), fato que já tem a sua influência bem documentada e descrita na literatura.⁹³

3) Essa é uma questão relativa às propriedades eletromagnéticas (permeabilidade e permissividade) do meio, pois uma vez que se altere sua constituição (variação e diversidade do n° de componentes, e isso é intrínseco de reações químicas) isso, conseqüentemente, afetará a sua capacidade de absorção de MO.

Com a reação otimizada, os autores testaram a reutilização do sistema solvente e catalisador. Foi observado que o sistema apresentou altos rendimentos até dois ciclos, diminuindo subseqüentemente. Outra reação também foi testada com essa mesma constituição (glicerol como solvente e os catalisadores de rutênio) mas não apresentou os mesmos rendimentos que a anterior.



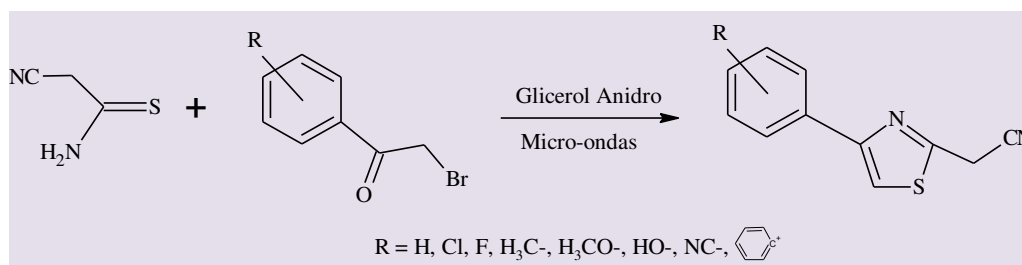
Esquema 7

2011 Deligeorgiev e col.⁷⁸ descreveram a síntese de 2-cianometil-4-feniltiazóis (utilizados como intermediários de corantes para síntese de cumarinas fluorescentes) por meio de irradiação de micro-ondas e glicerol como solvente (Esquema 8). Em condições otimizadas, foram usadas potências entre 40 e 45 W, tempos entre 3.5 – 4.5 min., 5 e 4,5

min e glicerol anidro. Os autores obtiveram assim bons rendimentos (69 – 95%). Para essa faixa de potência a temperatura foi estimada dentre 95 e 120°C. Em contraponto com o aquecimento convencional, onde o autor alega que a rota mais confiável para se obter tiazóis é pela reação de α -bromometilcetonas com tiamidas em refluxo com etanol ou THF e tratando produto com

amônia aquosa. Em outras variantes deste procedimento se usa misturas de etanol/DMF como solvente, agitação por 24h em temperatura ambiente e o produto tratado com água e extraído com etilacetato ou

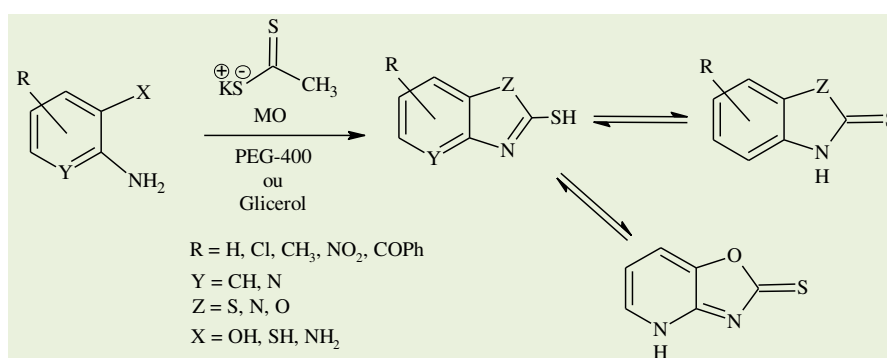
dietiléter. Assim, os autores demonstram a possibilidade de uma rota mais benigna utilizando glicerol como solvente verde e MO como fonte de aquecimento mais limpa.



Esquema 8

2011 Na linha do artigo anterior, o mesmo grupo de Deligeorgiev descreveram a síntese de compostos à base de benzotiazol-2-tiol, 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercaptobenzimidazol e 1,3-oxazolopiridina-2-tiol, com irradiação de micro-ondas e usando glicerol como solvente (Esquema 9).⁷⁹ Utilizando potências relativamente baixas (entre 30 e 90 W) e tempos igualmente baixos (entre 1 e 5 min), conseguiu-se alcançar bons rendimentos (de 64 a 94%). Os autores fizeram um estudo variando o tempo e a potência de irradiação. Exemplificando um dos resultados, em uma

condição otimizada para o produto benzotiazol-2-tiol, foi obtido 94% de rendimento com uma potência de irradiação de 30 W e tempo de reação de 5 min, sendo que a temperatura alcançou um máximo de 140°C. Os autores exemplificaram da literatura, que os procedimentos sintéticos para esses produtos envolvem o uso de reagentes extremamente tóxicos e perigosos como dissulfeto de carbono, sendo que em alguns casos, ainda são necessários longos tempos reacionais (4 a 24 h), aquecimento em altas temperaturas (140°C) com atmosfera inerte e tudo isso para obter rendimentos de 60 a 70%.



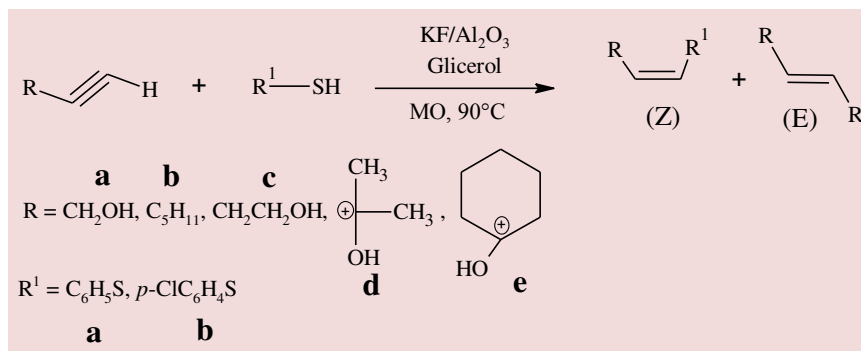
Esquema 9

2011 Lenardão e col.⁸⁰ relataram um protocolo limpo e eficiente para a hidrotiolação de alcenos terminais promovida por fluoreto de potássio

suportado em alumina (KF/Al₂O₃) em glicerol sob irradiação de MO. Em todos os casos o aduto anti-Markovnikov foi o produto principal (Esquema 10). O glicerol

demonstrou ser um excelente solvente e proporcionou a formação de sulfetos de vinilas com melhores rendimentos (entre 55 e 97%) e maior seletividade para o aduto anti-Markovnikov do que em protocolos livres de solvente. Exemplificando uma

situação, uma reação entre o alcino **a** e o tiol **a** usando aquecimento convencional, rendeu 94% em 90°C e 2,5 h. Com aquecimento de MO, o rendimento foi de 97% em 90°C e 10 min.

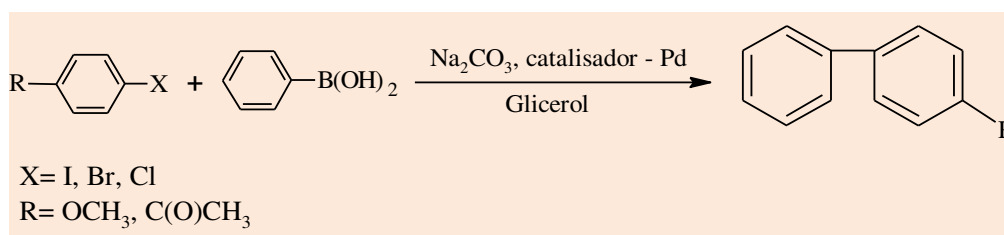


Esquema 10

2011 Cravotto e col.⁸¹ exploraram a reação de acoplamento de Suzuki em meio glicerólico com catálise heterogênea com aquecimento convencional (banho de óleo, BO), MO e ultrassom (Esquema 11). Utilizando catalisadores de Pd – PdCl₂; Pd(OAc)₂ e Pd/C –, muitas reações usando MO foram mais rápidas e rentáveis do que as com aquecimento convencional. Em um teste primário, os autores realizaram a reação do 4-iodometóxi-benzeno e ácido fenilborônico para obter 4-metóxi-bifenilo, utilizando os três catalisadores supracitados. Em 1 h com aquecimento convencional, foram obtidos os rendimentos de 44, 75 e 85% para Pd/C, PdCl₂ e Pd(OAc)₂, respectivamente. O mesmo teste em 1 h com MO, rendeu 67, 92 e 74%, para os mesmos catalisadores na mesma ordem. Nesse teste, os catalisadores Pd/C e Pd(OAc)₂, fornecerem resultados inferiores

com MO em relação ao aquecimento convencional. Contudo, o catalisador PdCl₂ com MO apresentou resultados superiores a todos.

Alterando o substrato para 4-bromoanisol, os resultados foram superiores para o procedimento com MO. Por exemplo, com o catalisador PdCl₂ o BO forneceu 36% de rendimento em 1 h. Na mesma temperatura (80°C), o aquecimento com MO forneceu 70% de rendimento em 30 min. Outro substrato (3-bromoanisol), forneceu resultados também superiores com MO. Uma vez que, os resultados foram 62 e 69% de rendimento, em 60 e 30 min, com aquecimento convencional e micro-ondas, respectivamente. Ou seja, as reações sob MO foram 2 vezes mais rápidas para fornecer rendimentos iguais ou superiores ao aquecimento convencional.



Esquema 11

2011 Utilizando uma mistura de PEG-400 e glicerol (proporção 80/20 m/m) como solvente, Sequeiros e col.⁸² realizaram a liquefação da lignina induzida por MO usando ácido sulfúrico como catalisador. A partir da lignina da poda da oliveira obtida pelo processo Organosolv, realizou-se a liquefação do material para obter polióis de alto número de hidroxilas. Em condições otimizadas, rendimentos tão altos quanto 99,9% foram obtidos.

2012 A síntese e caracterização de catalisadores à base de carbenos N-heterocíclicos de Ir (I) e (III) e posterior utilização para reações de transferência de hidrogênio (reduções) de aldeídos e cetonas empregando glicerol como solvente e doador de hidrogênio, com aquecimento convencional, micro-ondas e ultrassom, foram estudadas por Azua e col.⁸³ Como representantes de grupos carbonílicos, foram escolhidos benzaldeído e acetofenona. A partir daí, os autores reduziram essas substâncias à seus álcoois correspondentes

(Esquema 12) com vários catalisadores (Esquema 12, exemplo de alguns catalisadores utilizados no trabalho).

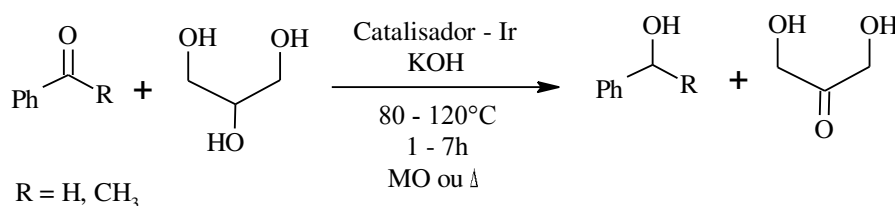
A comparação entre os resultados obtidos com MO e aquecimento convencional (Tabela 5) revela algumas diferenças de comportamento. As reações realizadas com os catalisadores 2, 3 e 4, foram mais eficientes com aquecimento convencional do que com MO. Para os autores, este resultado foi, provavelmente, consequência de um certo grau de decomposição dos catalisadores sob incidência das ondas (o que não ocorreu em banho de óleo). Por outro lado, outras reações (não exemplificadas aqui) apresentaram rendimentos equivalentes ou superiores com MO, sendo aproximadamente 3,5 a 7 vezes mais rápidas. No exemplo colocado na Tabela 5, pode-se observar que com o catalisador 1 a temperatura de reação foi a mesma (120°C), contudo, no 1° exemplo o rendimento foi equivalente e no 2° foi superior. Além disso, a reação convencional procedeu 7 vezes mais lenta do que com MO.

Tabela 5: Conversão das reações de transferência de hidrogênio⁸³

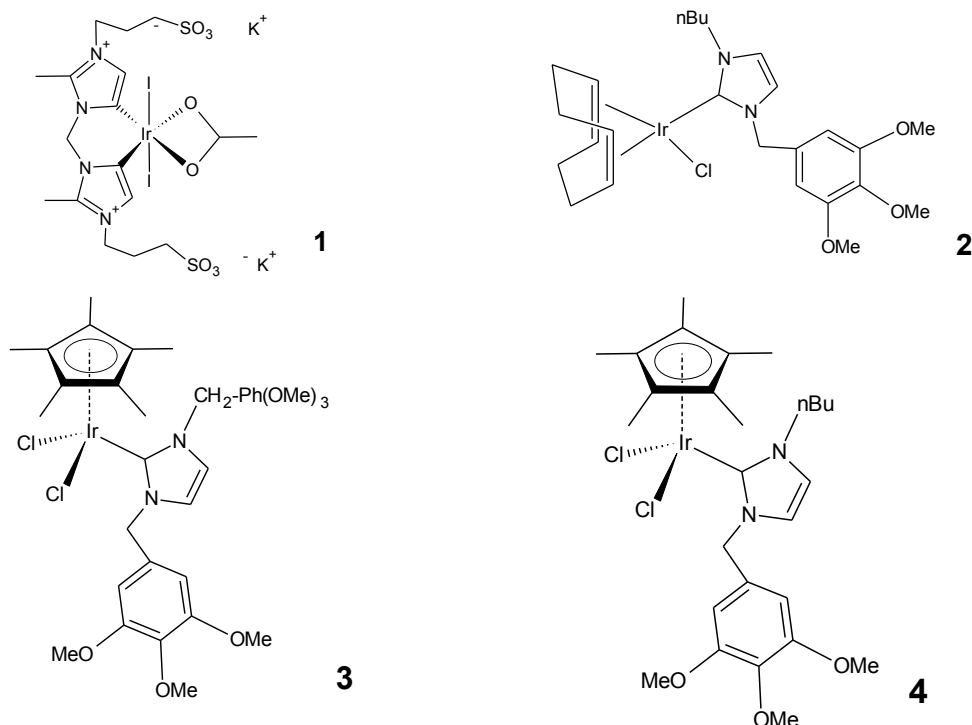
| Catalisador | R | Rendimento (%) | |
|-------------|----|---------------------------|--------------------------|
| | | Convencional ^a | Micro-ondas ^b |
| 1 | H | 99 | 95 |
| 2 | H | 54 | 13 |
| 3 | H | 49 | 20 |
| 4 | H | 54 | 22 ^c |
| 1 | Me | 69 | 83 |

^a 120°C e 7 h de reação. ^b 120°C, 1 h de reação em sistema fechado. ^c 2 h de reação

Reação



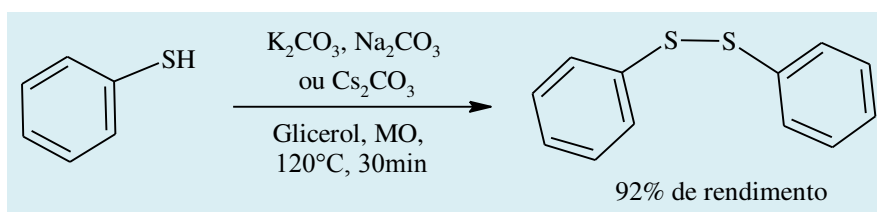
Catalisadores



Esquema 12

2012 Um protocolo verde para a oxidação assistida por micro-ondas de tiois para dissulfetos em glicerol foi relatada por Cabrera e col.⁸⁴ A reação foi realizada em intervalos de temperaturas de 30 até 120°C, na presença de vários catalisadores básicos. Os catalisadores que apresentaram melhores rendimentos para essa reação foram o Na₂CO₃ e Cs₂CO₃ (Esquema 12). Quando benzenotiol reagiu com Na₂CO₃ em glicerol usando aquecimento convencional, o produto isolado teve um bom rendimento, mas um tempo de reação 24 vezes maior foi necessário (mais especificamente, 30 min de MO comparados com 12 h de aquecimento

convencional). Outro aspecto interessante abordado nesse trabalho foi a reutilização do solvente. Uma vez que a reação foi otimizada com Na₂CO₃ para um tempo de 15 min, uma sequência de ciclos de recuperação do glicerol da mistura reacional foi realizada. O solvente era separado por extração, seco por evaporação e reutilizado na próxima reação. Depois de cinco ciclos reacionais o rendimento ainda foi alto (88%), no entanto, maiores tempos de aquecimento eram necessários. O trabalho explorou ainda as reações de funcionalização (ou entre grupos de dissulfetos funcionalizados) dos anéis aromáticos do dissulfeto conseguindo bons rendimentos.



Esquema 13

2012 Kim e Jang reportaram a síntese de nanocristais de CdSe, utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento e glicerol como solvente.⁸⁵ Em uma técnica sintética conhecida como método do poliol, são utilizados álcoois poli-hídricos como solventes (e eventualmente agentes redutores) para dispersar os precursores dos cristais de interesse. Nesse trabalho, os autores obtiveram nanoesferas de CdSe menores que as obtidas em trabalhos anteriores. Por exemplo, as nanoesferas obtidas usando etilenoglicol como poliol tinham diâmetro médio de 60 nm, já com glicerol foi de 45 nm. Além disso, em relação a trabalhos anteriores, as nanoesferas eram mais monodispersivas, melhor cristalizadas e com propriedades ópticas melhoradas. Com a alteração da concentração dos precursores – que neste caso eram CdCl₂, CdO e Se_(s) – e a mudança do meio de dispersão (etilenoglicol ou glicerol), os autores demonstraram ser possível controlar a morfologia (esferas, aglomerados, seixos, camadas, tetravagem e tetravagem decorada) e o tamanho médio da nanopartícula.

2013 Kou e Varma desenvolveram uma metodologia verde que utiliza glicerol como agente redutor e dodecilsulfato de sódio (DSS) como surfactante para fabricação de nanofios de prata induzidas por MO em meio aquoso.⁸⁶ Nesse estudo foram avaliados a influência dos seguintes fatores:

1) Surfactante, 2) concentração de AgNO₃,
3) água, 4) glicerol, 5) potência e tempo.

1) O surfactante teve papel importante no controle do diâmetro dos nanofios de prata. Sem DSS era formado nanobastões de diâmetro 700 a 900 nm. Quando se adicionou surfactante (0,1 mmol) houve a formação de nanofios (em forma de maço), mas com diâmetro virtual dos nanobastões. Quando se aumentou o teor de surfactante, os nanofios foram se desfiando e ficando completamente separados. Por exemplo, com 0,3 mmol de

surfactante o diâmetro dos nanofios ficou entre 50 e 100 nm.

2) A concentração de AgNO₃ (fonte de prata) foi investigada e observou-se que a sua quantidade também influenciava no diâmetro dos nanofios, sendo que os ensaios com 0,6; 0,3; 0,1 mmol formaram nanofios com diâmetros de 100 a 200, 50 e 25 nm, respectivamente. Com uma concentração menor, de 0,06 mmol, nenhuma partícula de Ag foi formada.

3) A água teve o papel de dissolver o AgNO₃ e o DSS, pois ambos são praticamente insolúveis em glicerol.

4) O glicerol teve o papel de agente redutor da Ag, pois verificou-se que os nanobastões de Ag eram formados em meio glicérico sem surfactante, no entanto o oposto (meio com surfactante sem glicerol) não ocorria. Várias razões água/glicerol foram testadas e nenhuma diferença significativa no diâmetro dos nanofios/bastões foi observada.

5) Foi avaliada a influência da potência de radiação de MO. Aplicando 60 W nenhuma partícula foi formada. Com 80 W houve a formação de nanopartículas, sendo que com 100 W houve uma maior quantidade. E quando se utilizou uma potência alta (180 W), foi formada uma quantidade grande de nanopartículas, mas não nanofios. Um tempo grande (60 min) de exposição as MO foi prejudicial, pois os nanofios se tornavam nanopartículas. Um detalhe adicional é que as nanopartículas e nanofios eram formados somente em sistemas sem agitação, pois quando se acionava a agitação magnética nenhuma partícula era observada.

Um teste comparativo com aquecimento convencional foi conduzido e os autores observaram que a 100°C e durante 60 min nenhuma partícula de prata era formada. Finalmente, os testes catalíticos para reação de conversão do 4-nitrofenol para 4-aminofenol, revelaram um boa atividade catalítica dos nanofios de Ag, que após 4 ciclos de reações ainda mantinham alta atividade, com bons rendimentos.

2013 Dando continuidade ao trabalho anterior, Kou e col.⁸⁶ reportaram a síntese verde de nanopartículas de outros metais, desta vez metais nobres, Au, Pt, Pd. Como feito anteriormente, utilizaram irradiação de micro-ondas e glicerol como solvente inerte em várias metodologias. A metodologia base é a chamada de processo poliol, onde o composto normalmente usado é o etilenoglicol. Mas devido seus metabólitos (ácidos glicólico e oxálico) serem prejudiciais à saúde, isso torna seu uso em larga escala um fator proibitivo. Os autores alegaram que até aquela data, o uso do glicerol em substituição ao etilenoglicol ainda não havia sido explorada para essa síntese. Então, com o estabelecimento de um procedimento base averiguou-se influência de diversos fatores. O procedimento base utilizava:

1) Surfactante, 2) água, 3) glicerol, 4) solução aquosa ácida de ouro (HAuCl₄).

Cada um desses fatores foi investigado independentemente. Principiou-se pela presença do surfactante (Brometo de Cetil Trimetil Amônio, BCTA).

1) Para testar sua influência foi conduzido um ensaio em sua ausência para se ter um comparativo. No ensaio em branco, sem surfactantes, os autores obtiveram partículas aglomeradas de forma aproximadamente esférica. Quando se usou surfactante na quantidade de 0,05 mmol, verificou-se a formação de nanofolhas hexagonais (teor de 50%). Com o aumento da quantidade de BCTA para 0,1 mmol, o teor de nanofolhas cresceu para acima de 90%. No entanto, aumentos subsequentes da quantidade de BCTA para 0,2 e 0,4 mmol, fizeram que o teor de nanofolhas diminuísse e tendesse à zero.

2) Com relação a presença da água, verificou-se que a alteração do meio de água para etanol, praticamente não houve formação de nanofolhas.

3) Para averiguar o efeito do glicerol, foram realizados ensaios em branco (glicerol ausente) e verificou-se que nenhuma nanopartícula de ouro foi formada. Isso comprovou a sua importância com redutor na formação das nanopartículas de ouro. Adicionalmente, verificou-se que quantidades maiores de glicerol levaram à formação de mais nanopartículas, conseqüentemente de tamanhos menores.

4) A influência da quantidade da fonte de metal nobre (neste caso HAuCl₄, 10 g/L) foi investigada e conclui-se que sua influência estava no formato da nanopartícula. Pois, para uma quantidade de 0,5 mL as nanopartículas possuíam uma estrutura mista e aglutinada de formato aproximadamente esférico com nanocamadas triangulares. Para 1 mL, há uma quantidade maior de nanopartículas triangulares e a fase hexagonal já em clara formação e por fim, com 2 mL a fase hexagonal já está claramente formada. Os autores atribuíram estas diferenças a temperatura e pressão atingidas nas diferentes concentrações: com 0,5 mL a temperatura e pressão foram de 80°C e 6,8 atm em 12 min; para 2 mL a pressão e temperatura atingida foram de 100°C e 17 atm em 7 min (*os autores não comentaram que as propriedades dielétricas do meio se alteram com a variação da concentração dos constituintes. Isso é um fator decisivo na interação do meio reacional com as MO. No caso de meios ácidos, o mecanismo principal de absorção está associado à alta mobilidade iônica dos cátions e ânions do ácido,⁹⁴ devido a isso, a permissividade da mistura que os contém pode simplesmente ser uma função da concentração ácido empregado*)⁶⁶.

Outras variáveis investigadas foram: agitação, tempo reacional, temperatura e troca do surfactante. Em relação a agitação, é digno de nota que as nanopartículas de ouro não foram formadas quando o meio estava sob agitação; elas só se formavam em meios não agitados. Com agitação em 100°C o meio atingia baixas pressões (2,11 atm) e sem agitação, mas ainda a 100 °C, o meio atingia

pressões maiores (6,8 atm), indicando a formação de “pontos quentes”. Conduzindo um experimento com aquecimento convencional à 100°C por 10 min (sem agitação), os autores não observaram a formação de nanopartículas. Dessa forma constatou-se que alta pressão e a presença de pontos quentes são fatores decisivos na formação de nanofolhas de ouro. Salientando-se que a formação de pontos quentes é um fenômeno de ocorrência mais fácil no aquecimento por micro-ondas do que no convencional.

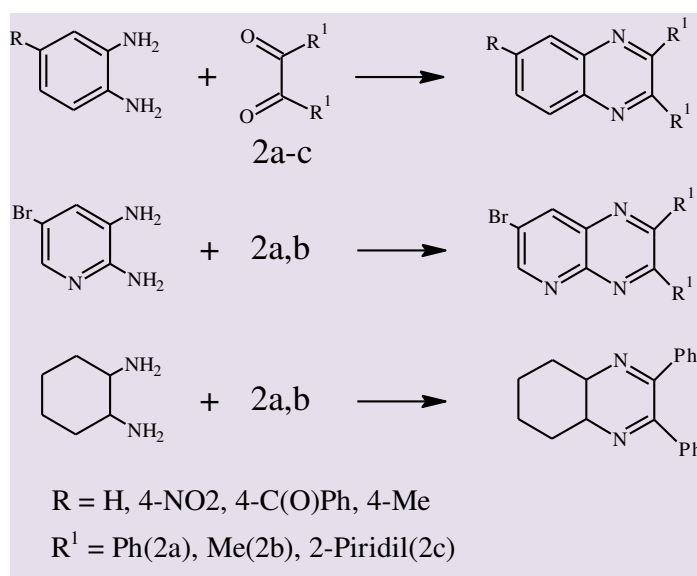
A influência do tempo reacional foi investigada e verificou-se que o tamanho lateral da nanofolha hexagonal cresce com o aumento do tempo, pois, com um tempo de 2, 30 e 60 min os tamanhos obtidos foram 1-1,5 ; 2 e 3 nm, respectivamente.

Investigando a influência da temperatura, os autores observaram que à 100°C ocorre a formação de nanofolhas hexagonais uniformes; já a 80°C houve uma diminuição de 20% na quantidade de nanofolhas formadas e a 60 °C não houve formação. Os autores atribuíram a diminuição da formação pela diminuição da pressão gerada no sistema pela temperatura mais baixa.

Com a mudança do surfactante para dodecilsulfato de sódio (DSS) e

polivinilpirrolidona (PVP), também foi possível obter nanopartículas de ouro. Contudo a uniformidade não foi a mesma que com BCTA. A metodologia com BCTA também foi aplicada para síntese de nanopartículas de outros metais nobres (Pd, Pt) com sucesso. Finalmente, em relação ao desempenho catalítico, as nanopartículas de ouro demonstraram excelente desempenho. Com 5 ciclos de reação não houve perda da atividade, confirmando a viabilidade de utilização do aquecimento por MO em conjunto com glicerol no método sintético.

2013 Um trabalho feito por Zhou e col.⁸⁷, reporta um protocolo sintético para produção de quinoxalinas utilizando irradiação de MO em conjunção com glicerol como solvente verde e reciclável (Esquema 14). Usando potência de 100 a 200 W, temperatura de 80 a 100°C e tempos de 3 a 10 min, reações de condensação entre uma família de 1,2-diaminas com outra de 1,2-dicetonas, forneceram várias quinoxalinas em rendimentos variados. Os rendimentos obtidos variaram de 83 e 95%, demonstrando assim o sucesso do protocolo. A reciclabilidade do glicerol como solvente foi testada e constatou-se que ele pode ser usado até 2 vezes, mantendo um rendimento acima de 84%.



Esquema 14

2013 Um tratamento para resíduo de policarbonato foi reportado por Nikje e Askarzadeh.⁸⁹ Nesse trabalho foi utilizado de um sistema de solvente glicerol/água em conjunção com micro-ondas para realizar a despolimerização do policarbonato à bisfenol A (Esquema 15). Várias proporções glicerol/água foram testadas. Em um procedimento otimizado os autores alcançaram 100% de rendimento, em 180°C, 1,5min e proporção 80:20 de glicerol/água. Em contraponto com outros procedimentos com aquecimento convencional citados pelo trabalho, condições de até 300°C, usando solventes como N,N'-dimetil-diamino-etano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, metanol, em tempos de 5 a 35 min, são comuns para essa reação. Logo, para essa reação, a utilização de micro-ondas em sinergia com glicerol, se mostrou um protocolo sintético superior tanto em tempo, quanto em inocuidade em relação a procedimentos com aquecimento convencional.

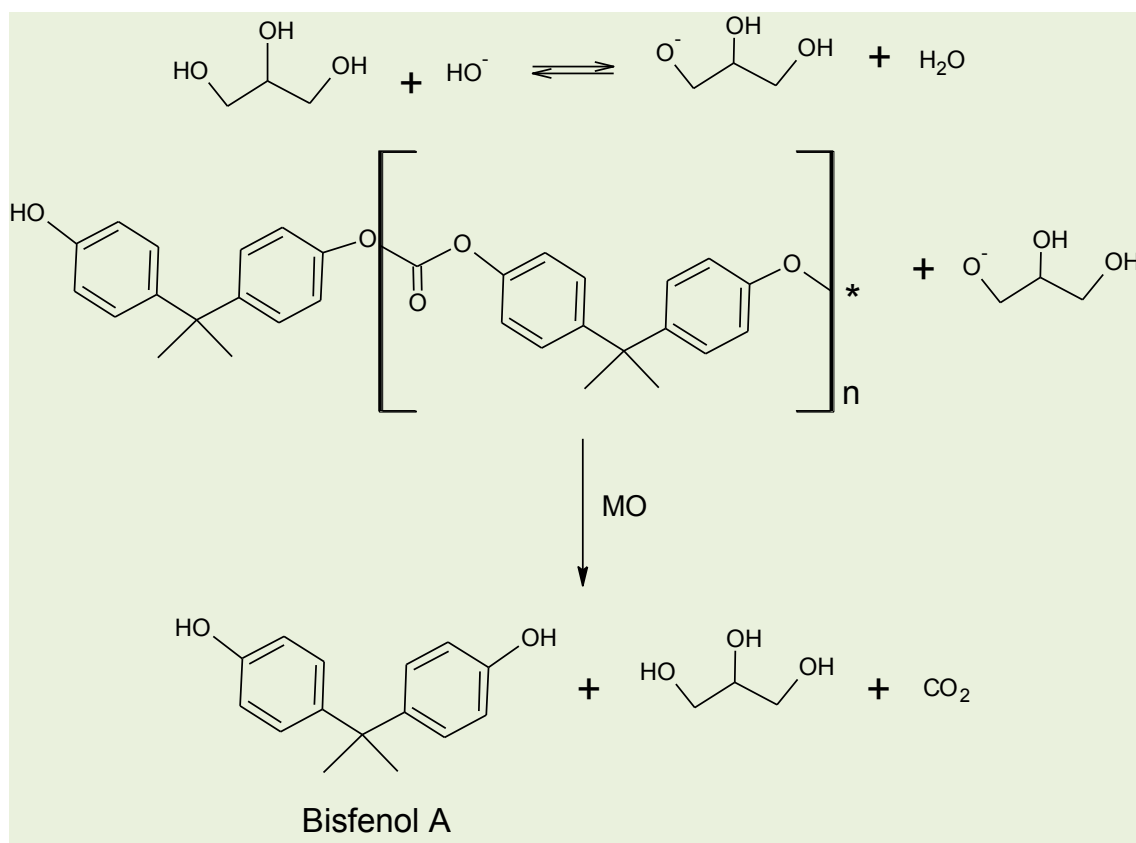
Xie e col.⁹⁰ publicaram em **2014**, um processo de liquefação de resíduo de bambu usando irradiação de micro-ondas para ativação térmica em um sistema de solvente glicerol/metanol (2:1 m/m). Em um protocolo otimizado, os autores conseguiram 89% de conversão em 3 min de irradiação à 180°C. Um procedimento realizado a 120°C foi comparado a dados da literatura. Os autores demonstraram que com aquecimento por micro-ondas em 120°C durante 13 min, foi possível alcançar 81% de rendimento em material liquefeito. Sendo que no aquecimento convencional, o tempo e temperatura que prevalecem para alcançar

rendimentos iguais ou superiores a este último, foi de 1 h em 150-160°C. Os autores atribuíram essa diferença a mudança de propriedades físicas dos materiais lignocelulósicos, onde o pré-tratamento com MO pode abrir caminhos de água na madeira e isso acelera a migração de misturas na madeira. O que os autores não comentaram, é que as propriedades dielétricas do material também mudam com a temperatura e composição do sistema. Esse tipo de comportamento do processo de liquefação sob incidência de MO, indica que pode estar havendo o fenômeno de fuga térmica, onde o aumento da temperatura ocasiona um aumento do ϵ'' da mistura (que neste caso, ocorre também pela mudança de composição do sistema), que aumenta a temperatura novamente e assim sucessivamente. Sendo o resultado final, taxas de aquecimento com micro-ondas, dificilmente alcançáveis com aquecimento convencional (este último fato foi comentado no artigo).

Em uma continuidade de seu trabalho, em **2016** Xie e col.⁹⁵ publicaram outro artigo, onde relataram testes com outros solventes (glicerol, PEG 400#, metanol, etanol e água) para realizar a liquefação dos resíduos de bambu. As condições reacionais foram: temperatura = 120, 150 e 180°C ; tempo = 7 min ; potência 550 W e meio ácido. A Tabela 6 resume os melhores resultados para cada solvente. Pode-se observar dos resultados que o glicerol é um solvente superior para o processo de liquefação do bambu, pois, além de apresentar maiores rendimentos, apresenta também condições térmicas mais brandas que os outros.

Tabela 6. Resultado da liquefação de resíduo de bambu com diversos solventes.⁹⁵

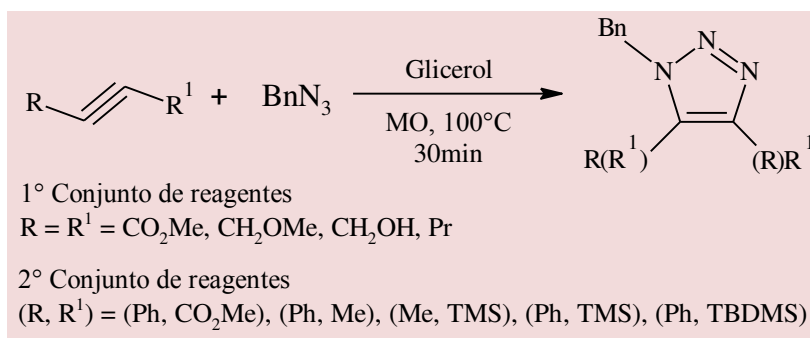
| Solvente | Temperatura (°C) | Rendimento (%) |
|----------|------------------|----------------|
| Glicerol | 120 | 96,71 |
| PEG 400# | 120 | 74,10 |
| Metanol | 180 | 82,25 |
| Etanol | 180 | 70,65 |
| Água | 180 | 56,41 |



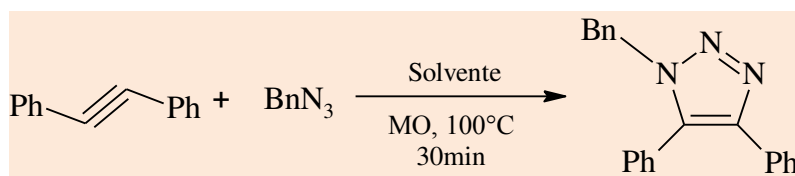
Esquema 15

2015 Protocolos sintéticos induzidos por micro-ondas, foram investigados por Rodríguez-Rodríguez e col.⁹¹ em reações de ciclo adições alcino-azidas promovidas em glicerol (Esquema 16). Nesse trabalho, os autores compararam vários solventes para essa reação e verificaram que o glicerol tem um papel fundamental na formação dos produtos desejados. Exemplificando um dos resultados (Esquema 17), os autores demonstraram que utilizando MO por 30 min, 100°C e glicerol puro, houve a formação do 1-benzil-4,5-difenil-1,2,3-triazol com conversão e rendimento de 85 e 85%, respectivamente. A reação em meio sem solvente apresentou conversão e rendimento de 20 e 18%, respectivamente, e, surpreendentemente, para os outros solventes testados (etanol, etilenoglicol, 1,2 e 1,3-propanodióis, água, 1,4-dioxano e

fluorobenzeno), nas mesmas condições, a reação não ocorreu ou apresentou conversões baixas. Ainda foram conduzidos outros testes que ratificaram que o glicerol é um solvente superior para esse tipo de reação tanto com aquecimento convencional quanto com MO. Conversões e rendimentos tão bons quanto 96 e 90%, respectivamente, foram alcançados para 1-benzil-4,5-dimetóximetil-1,2,3-triazol a 100°C, glicerol puro e 30 min com aquecimento por MO. O mesmo procedimento realizado em aquecimento convencional (100 °C e glicerol puro) levou 20 h para chegar a 86% de conversão e 73% de rendimento. Assim, verifica-se que com o uso de glicerol como solvente em associação com o aquecimento por MO é possível obter protocolos sintéticos superiores para reações de adição alcino-azida.



Esquema 16



Esquema 17

2015 Em outro trabalho de síntese de nanomateriais, Kim e Jang reportaram desta vez, a obtenção de nanoestruturas de dióxido de titânio anatase usando aquecimento com micro-ondas e glicerol como solvente.⁹² Neste trabalho, foram relatadas um método de controle morfológico das nanoestruturas, baseado na utilização de isopropanol como co-solvente do glicerol. O método foi realizado em duas etapas: na primeira era preparado o precursor do TiO_2 anatase, por meio da adição de isopropóxido de titânio ao glicerol e a mistura era irradiada durante 10 min. Após isso, o glicerolato formado (sólido branco) era lavado com etanol e água com posterior secagem. Na segunda etapa, o glicerolato de titânio era hidrolisado em água, com mais 10 min de irradiação. Assim, foi determinado que na presença de glicerol puro, a morfologia das nanoestruturas de TiO_2 anatase era a forma bastão. De acordo com o aumento da fração volumétrica do co-solvente isopropanol, a morfologia se alterava para uma forma tipo ouriço. Outra questão abordada no artigo é com relação ao aquecimento com MO. Os autores destacaram que devido ao fato da irradiação de MO proporcionar altas taxas de aquecimento, consequentemente tempos

menores de reação, foi possível a obtenção de nanoestruturas com menores dimensões médias, pois, o tempo e a temperatura são fatores cruciais na taxa de crescimento da nanoestrutura. Neste último quesito, a adição de isopropanol ao glicerol provoca a diminuição da temperatura de ebulição da mistura (os pontos de ebulição do glicerol e isopropanol são 290 e 89°C, respectivamente), o que acarreta a diminuição da temperatura do processo de síntese. Assim, misturas com alto teor de isopropanol possuem o ponto de ebulição menor e isso, segundo o autor, foi responsável pela forma e tamanho das nanoestruturas obtidas. Exemplificando um resultado, com glicerol puro os autores obtiveram nanobastões de TiO_2 anatase de comprimento médio de 200 nm e tamanho médio de cristalito de 14 nm. Já com uma mistura de glicerol/isopropanol (67% de isopropanol em volume), os autores obtiveram nanoestruturas tipo ouriço de comprimento médio de 820 nm e tamanho médio de cristalito de 19 nm. Cabe destacar que quando o meio solvente era isopropanol puro, não havia formação de nanopartículas. Este último fato, indica a importância do

glicerol como meio fundamental para formação de nanoestruturas.

Neste ponto do artigo já está perfeitamente claro as vantagens da utilização MO e glicerol na área de síntese de nanomateriais. E o que tudo indica, pesquisas nessa área, aplicando esse tipo de tecnologia, só tendem a aumentar,⁹⁶⁻⁹⁹ pois o controle de morfologia e dimensões de nanoestruturas seriam mais facilmente realizáveis com a sinergia glicerol-MO (como solvente ou co-solvente) do que com aquecimento convencional.

4. Considerações finais

O interesse em novos usos do glicerol como solvente na Química tenderá a aumentar em função do aumento da produção do produto pela indústria do biodiesel. Seu caráter renovável, biodegradável, não tóxico e suas propriedades físico-químicas devem ser explorados. Em particular, seu alto ponto de ebulição e sua alta polaridade, tornam o glicerol um candidato potencial para uma ampla variedade de reações. Além disso, suas propriedades dielétricas são atrativas para o aquecimento com MO, uma vez que garante uma boa absorção da energia das ondas eletromagnéticas. Essa forma de indução de reações está se estabelecendo como metodologia superior, pois, maiores rendimentos, seletividades e menores tempos reacionais são possíveis por meio da alta taxa de aquecimento provocada pela interação direta da onda com o meio reacional. No futuro, pode-se esperar um aumento do uso da indução de reações com micro-ondas em laboratórios de química. Logo, da sinergia entre MO e glicerol pode-se esperar protocolos sintéticos superiores, com elevadas taxas reacionais, maiores rendimentos e mais sustentabilidade. Os trabalhos aqui reportados, indicam que isso é possível e que o uso do glicerol como solvente pode vir a contribuir de forma significativa para sua absorção pela indústria,

fornecendo mais uma possível solução para o aumento da oferta de glicerol.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Pagliaro, M.; *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*, 1ª ed., RSC Publishing, 2008.
- ² Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.
- ³ Montero, G. ; Stoytcheva, M.; *Biodiesel – Quality, emissions and By-products*, InTech, 2011. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/biodiesel-quality-emissions-and-by-products>>. Acessado em: 23 maio 2014.
- ⁴ Luque, R.; Melero, J. A.; *Advances in biodiesel production: Processes and technologies*, Woodhead publishing Ltda, 2012.
- ⁵ REN21; *Renewables 2016 Global Status Report*. Disponível em: <<http://www.ren21.net>>. Acesso em: 22 junho 2017.
- ⁶ Anitha, M.; Kamarudin, S. K.; Kofli, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *295*, 119. [CrossRef]
- ⁷ Gu, Y.; Jérôme, F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1127. [CrossRef]
- ⁸ Wolfson, A.; Dlugy, C.; Tavor, D.; Blumenfeld, J.; Shotland, Y. Baker's yeast catalyzed asymmetric reduction in glycerol. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2043. [CrossRef]
- ⁹ Wolfson, A.; Dlugy, C. Palladium-Catalyzed Heck and Suzuki coupling in glycerol. *Chemical Papers* **2007**, *61*, 228. [CrossRef]
- ¹⁰ Karam, A.; Villandier, N.; Delample, M.; Koerkamp, C. K.; Douliez, J.; Granet, R.;

- Krausz, P.; Barrault, J.; Jérôme, F. Rational design of sugar-based-surfactant combined catalysts for promoting glycerol as a solvent. *Chemistry European Journal* **2008**, *14*, 10196. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Wolfson, A.; Dlugy, C.; Shotland, Y.; Tavor, D. Glycerol as solvent and hydrogen donor in transfer hydrogenation–dehydrogenation reactions. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 5951. [[CrossRef](#)]
- ¹² Díaz-Álvarez, A. E.; Crochet, P.; Cadierno, V. Ruthenium-catalyzed reduction of allylic alcohols using glycerol as solvent and hydrogen donor. *Catalysis Communications* **2011**, *13*, 91. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Nascimento, J. E. R.; Barcellos, A. M.; Sachini, M.; Perin, G.; Lenardão, E. J.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Missau, F. Catalyst-free synthesis of octahydroacridines using glycerol as recyclable solvent. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 2571. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Nemati, F.; Hosseini, M. M.; Kiani, H. Glycerol as a green solvent for efficient, one-pot and catalyst free synthesis of 2,4,5-triaryl and 1,2,4,5-tetraaryl imidazole derivatives. *Journal of Saudi Chemical Society* **2016**, *20*, S503. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Pamin, K.; Połtowicz, J.; Pronczuk, M.; Basag, S.; Maciejewska, J.; Krysiak-Czerwenka, J.; Tokarz-Sobieraj, R. Hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide catalyzed by heteropoly compounds in presence of glycerol as green solvent. *Catalysis Today* **2015**, *257*, 80. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Mohammad, A.; Inamuddin; *Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry*, Springer, 2012.
- ¹⁷ Kerton, F. M.; Marriott, R.; *Alternative Solvents for Green Chemistry*, 2a. ed., RSC Publishing, 2013.
- ¹⁸ Lenardão, E. J.; Barcellos, A. M.; Penteadó, F.; Alves, D.; Perin, G. Glicerol como solvente em síntese orgânica. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 192. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Andrade, L. H.; Piovan, L.; Pasquini, M. D. Improving the enantioselective bioreduction of aromatic ketones mediated by *Aspergillus terreus* and *Rhizopus oryzae*: the role of glycerol as a co-solvent. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1521. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Clough, M. T.; Griffith, J. A.; Kuzmina, O.; Welton, T. Enhancing the stability of ionic liquid media for cellulose processing: acetal protection or carbene suppression? *Green Chemistry* **2016**, *18*, 3758. [[CrossRef](#)]
- ²¹ García, J. I.; García-Marín, H.; Pires, E. Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 1007. [[CrossRef](#)]
- ²² Wolfson, A.; Snezhko, A.; Meyouhas, T.; Tavor, D. Glycerol derivatives as green reaction mediums. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2012**, *5*, 7. [[CrossRef](#)]
- García-Marín, H.; van er Toorn, J. C.; Mayoral, J. A.; García, J. I.; Arends, I. W.C. E. Epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with hydrogen peroxide catalyzed by bis[3,5-bis(trifluoromethyl)-diphenyl] diselenide: Recyclable catalyst-containing phases through the use of glycerol-derived solvents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *34*, 83. [[CrossRef](#)]
- ²³ Mota, C. J. A.; Pinto, B. P. Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 135. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Lopes, E. F.; Gonçalves, L. C.; Barcellos, A. M.; Silva, J. B.; Lenardão, E. J. Síntese Estereosseletiva de Selenetos Vinílicos utilizando Solvente Eutético Profundo – DES. *37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2014. [[Link](#)]
- ²⁵ Khandelwal, S.; Tailor, Y. K.; Kumar, M. Deep eutectic solvents (DESS) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *215*, 345. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Mohammad, A.; Inamuddin.; *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*, Springer, 2012.
- ²⁷ Omar, M. K.; Hayyan, M.; Alsaadi, M. A.; Akib, S.; Hayyan, A.; Hashim, M. A. Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *215*, 98. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Ameta, S. C.; Ameta, R.; *Green chemistry Fundamentals and Applications*. Apple Academic Press, 2013.

- ²⁹ Lupacchini, M.; Mascitti, A.; Giachi, G.; Tonucci, L.; d'Alessandro, N.; Martinez, J.; Colacino, E. Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 609. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. S.; *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- ³¹ Tierney, J. P.; Lidstrom, P.; *Microwave Assisted Organic Synthesis*. Blackwell publishing, CRC Press, 2005.
- ³² Larhed, M.; Olofsson, K.; *Microwave Methods in Organic Synthesis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- ³³ Eycken, E.; Kappe, C. O.; *Microwave-Assisted Synthesis of Heterocycles*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- ³⁴ Bogdal, D.; Prociak, A.; *Microwave-enhanced Polymer Chemistry and Technology*. Blackwell Publishing, 2007.
- ³⁵ Gupta, M.; Leong, E. W. W.; *Microwaves and Metals*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltda., 2007.
- ³⁶ Lill, J. R.; *Microwave-assisted Proteomics*. RSC Publishing, 2009.
- ³⁷ Polshettiwar, V.; Varma, R. S.; *Aqueous Microwave Assisted Chemistry Synthesis and Catalysis*, RSC Publishing, 2010.
- ³⁸ Leadbeater, N. E.; *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*. CRC Press, 2010.
- ³⁹ Grundas, S.; *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic materials*. Intech Open Access Publisher, 2011. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Chandra, U.; *Microwave Heating*. Intech open access publisher, 2011. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Rauf, A.; Farshori, N. N.; *Microwave-Induced Synthesis of Aromatic Heterocycles*. Springer, 2012.
- ⁴² Kappe, C. O.; Stadler, A.; Dallinger, D.; *Microwaves in organic and medicinal chemistry*, 2^a ed. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- ⁴³ Hoz, A.; Loupy, A.; *Microwaves in Organic Synthesis*, 3^a ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- ⁴⁴ Horikoshi, S.; Serpone, N.; *Microwaves in Nanoparticle Synthesis Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- ⁴⁵ Chemat, F.; Cravotto, G.; *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds Theory and Practice*. Springer, 2013.
- ⁴⁶ Flores, E. M. M.; *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*. Elsevier, 2014.
- ⁴⁷ Ameta, S. C.; Punjabi, P. B.; Ameta, R.; Ameta, C.; *Microwave-assisted organic synthesis a green chemical approach*. CRC Press, 2015.
- ⁴⁸ Fang, Z.; Smith Jr., R. L.; Qi, X.; *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*. Springer, 2015.
- ⁴⁹ Mishra, A.; Vats, T.; Clark, J. H.; *Microwave-Assisted Polymerization*. RSC Publishing, 2016.
- ⁵⁰ Horikoshi, S.; Serpone, N.; *Microwaves in Catalysis Methodology and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- ⁵¹ Cintas, P.; Tagliapietra, S.; Gaudino, E. C.; Palmisanoc, G.; Cravotto, G.; Glycerol: A solvent and a building block of choice for microwave and ultrasound irradiation procedures. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 1056. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Ministério de Minas e Energia. *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis*. Edição 94, novembro de 2015. [[Link](#)]
- ⁵³ Clarke, B.; Gregory, A.; *A guide to the characterization of dielectric materials at RF and microwave frequencies*. National physical laboratory, The institute of measurement and control, 2003. [[Link](#)]
- ⁵⁴ Metaxas, A. C.; Meredith, R. J.; *Industrial Microwave Heating*. Peter Peregrinus, 1983.
- ⁵⁵ Kaatze, U.; Reference liquids for the calibration of dielectric sensors and measurement instruments. *Measurement Science and Technology* **2007**, *18*, 967. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Collin, R. E.; *Foundations for Microwave Engineering*, 2^a ed., John Wiley and Sons, 2001.
- ⁵⁷ Pozar, D. M.; *Microwave Engineering*, 4^a ed., John Wiley and Sons, 2012.
- ⁵⁸ Agência Nacional de Telecomunicações. *Plano de Atribuição, Destinação e*

- Distribuição de Frequências no Brasil*. Edição 2016. Disponível em: <<http://www.anatel.gov.br/>>. Acesso em: 15 de julho de 2017.
- ⁵⁹ Kremer, F.; Schönhals, A.; *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2003.
- ⁶⁰ Chan, T. V. C. T.; Reader, H. C.; *Understanding Microwave Heating Cavities*. Artech House, 2000.
- ⁶¹ Sanseverino, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. *Química Nova* **2002**, *25*, 660. [CrossRef]
- ⁶² Ellison, W. J. Permittivity of pure water, at standard atmospheric pressure, over the frequency range 0 – 25 THz and the temperature range 0 – 100 ° C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2007**, *36*, 1. [CrossRef]
- ⁶³ Kaatzte, U. Hydrogen network fluctuations: Dielectric spectra of glycerol–ethanol mixtures. *Chemical Physics* **2012**, *403*, 74. [Crossref]
- ⁶⁴ Gregory, A. P.; Clarke, R. N.; *Tables of the Complex Permittivity of Dielectric Reference Liquids at Frequencies up to 5 GHz*. NPL Report MAT 23, National Physical Laboratory, 2012. [Link]
- ⁶⁵ Campos, C. Deibnasser; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Mato-Grosso, 2012. [Link]
- ⁶⁶ Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Daino, Y.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M. Single-mode microwave reactor used for continuous flow reactions under elevated pressure. *Industrial Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 4683. [CrossRef]
- ⁶⁷ Boldor, D.; Balasubramanian, S.; Purohit, S.; Rusch, K. A.; Design and implementation of a continuous microwave heating system for ballast water treatment. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 4121. [CrossRef]
- ⁶⁸ Sturm, G. S. J.; Houckgeest, A. Q. B.; Verweij, M. D.; Gerven, T.; Stankiewicz, A. I.; Stefanidis, G. D. Exploration of rectangular waveguides as a basis for microwave enhanced continuous flow chemistries. *Chemical Engineering Science* **2013**, *89*, 196. [CrossRef]
- ⁶⁹ Horikoshi, S.; Sumi, T.; Serpone, N. A hybrid microreactor/microwave high-pressure flow system of a novel concept design and its application to the synthesis of silver nanoparticles. *Chemical Engineering and Processing*, **2013**, *73*, 59. [CrossRef]
- ⁷⁰ Găină, L. C. C.; Moldovan, C.; Porumb, D.; Surducă, E.; Deleanu, C.; Mahamoud, A.; Barbe, J.; Silberg, I. A. Microwave-assisted synthesis of phenothiazine and quinoline derivatives. *International Journal of Molecular Sciences* **2007**, *8*, 70. [CrossRef]
- ⁷¹ Grace, A. N.; Pandian, K. One pot synthesis of polymer protected Pt, Pd, Ag and Ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol— A comparative study. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *104*, 191. [CrossRef]
- ⁷² Wolfson A., Dlugy C., Shotland Y. Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities. *Environmental Chemistry Letters* **2007**, *5*, 67. [CrossRef]
- ⁷³ Wolfson, A.; Dlugy, C. Palladium-catalyzed heck and suzuki coupling in glycerol. *Chemical Papers* **2007**, *61*, 228. [link]
- ⁷⁴ Wolfson A., Dlugy C. Glycerol as an alternative green medium for carbonyl compound reductions. *Organic Communications* **2009**, *2*, 34. [link]
- ⁷⁵ Tavor, D.; Sheviev, O.; Dlugy, C.; Wolfson, A. Transfer hydrogenations of benzaldehyde using glycerol as solvent and hydrogen source. *Canadian Journal of Chemistry* **2010**, *88*, 305. [CrossRef]
- ⁷⁶ Bakhrou, N.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E. Ring-closing metathesis in glycerol under microwave activation. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 3935. [CrossRef]
- ⁷⁷ Deligeorgiev, T.; Kaloyanova1, S.; Lesev, N.; Alajarin, R.; Vaquero, J. J.; Álvarez-Builla, J.; An environmentally benign synthesis of 2-Cyanomethyl-4-phenylthiazoles under focused microwave irradiation. *Green and Sustainable Chemistry* **2011**, *1*, 170. [CrossRef]
- ⁷⁸ Deligeorgiev, T. G.; Kaloyanova, S. S.; Lesev, N. Y.; Vaquero, J. J. An environmentally benign procedure for the synthesis of substituted 2-thiobenzothiazoles, 2-

- thiobenzoxazoles, 2-thiobenzimidazoles, and 1,3-oxazolopyridine-2-thiols. *Monatshefte für Chemie* **2011**, *142*, 895. [CrossRef]
- ⁷⁹ Lenardão, E. J.; Silva, M. S.; Lara, R. G.; Marczewski, J. M.; Sachini, M.; Jacob, R. G.; Alves, D.; Perin, G. Synthesis of vinyl sulfides using glycerol as a recyclable solvent. *ARKIVOC (ii)* **2011**, 272. [CrossRef]
- ⁸⁰ Cravotto, G.; Orio, L.; Gaudino, E. C.; Martina, K.; Tavor, D.; Wolfson, A. Efficient synthetic protocols in glycerol under heterogeneous catalysis. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1130. [CrossRef]
- ⁸¹ Sequeiros, A.; Serrano, L.; Briones, R.; Labidi, J. Lignin liquefaction under microwave heating. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *130*, 3292. [CrossRef]
- ⁸² Azua, A.; Mata, J. A.; Peris, E.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E. Alternative energy input for transfer hydrogenation using iridium NHC based catalysts in glycerol as hydrogen donor and solvent. *Organometallics* **2012**, *31*, 3911. [CrossRef]
- ⁸³ Cabrera, D. M. L.; Líbero, F. M.; Alves, D.; Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G. Glycerol as a recyclable solvent in a microwave-assisted synthesis of disulfides. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2012**, *5*, 329. [CrossRef]
- ⁸⁴ Kim, H.; Jang, D. Precursor-dependent shape variation of wurtzite CdSe crystals in a microwave-assisted polyol process. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6946. [CrossRef]
- ⁸⁵ Kouz, J.; Varma, R. S. Speedy fabrication of diameter-controlled Ag nanowires using glycerol under microwave irradiation conditions. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 692. [CrossRef]
- ⁸⁶ Kou, J.; Bennett-Stamper, C.; Varma, R. S. Green synthesis of noble nanometals (Au, Pt, Pd) using glycerol under microwave irradiation conditions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2013**, *1*, 810. [CrossRef]
- ⁸⁷ Zhou, W. J.; Zhang, X. Z.; Sun, X. B.; Wang, B.; Wang, J. X.; Baic, L. Microwave-assisted synthesis of quinoxaline derivatives using glycerol as a green solvent. *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2013**, *62*, 1244. [CrossRef]
- ⁸⁸ Nikje, M. M. A.; Askarzadeh, M. Controllable microwave-assisted polycarbonate waste chemical recycling. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* **2013**, *29*, 169. [link]
- ⁸⁹ Xie, J.; Hse, C.; Shupe, T. F.; Qi, J.; Pan, H. Liquefaction behaviors of bamboo residues in a glycerol-based solvent using microwave energy. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*, 40207. [CrossRef]
- ⁹⁰ Rodríguez-Rodríguez, M.; Gras, E.; Pericàs, M. A.; Gómez, M. Metal-free intermolecular azide-alkyne cycloaddition promoted by glycerol. *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 18706. [CrossRef]
- ⁹¹ Kim, H.; Jang, D. Morphological variation of anatase TiO₂ crystals via formation of titanium glycerolate precursors under microwave irradiation. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3325. [CrossRef]
- ⁹² Levenspiel, O.; *Chemical reaction engineering*. John Wiley and Sons, 1972.
- ⁹³ Campos, D. C.; Dall'Oglio, E. L.; Sousa Jr., P. T.; Vasconcelos, L. G.; Kuhnen, C. A. Investigation of dielectric properties of the reaction mixture during the acid-catalyzed transesterification of Brazil nut oil for biodiesel production. *Fuel* **2014**, *117*, 957. [CrossRef]
- ⁹⁴ Xie, J.; Hse, C.; Shupe, T. F.; Hu, T. Influence of solvent type on microwave-assisted liquefaction of bamboo. *European Journal of Wood and Wood Products* **2016**, *74*, 249. [CrossRef]
- ⁹⁵ Inwati, G. K.; Rao, Y.; Singh, M. In situ free radical growth mechanism of platinum nanoparticles by microwave irradiation and electrocatalytic properties. *Nanoscale Research Letters* **2016**, *11*, 458. [CrossRef]
- ⁹⁶ Zhang, M.; Liu, P.; Liu, Y.; Shang, Z.; Hu, H.; Zhang, Z. Magnetically separable graphene oxide anchored sulfonic acid: a novel, high efficient and recyclable catalyst for one-pot synthesis of 3,6-di(pyridin-3-yl)-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine-5-carbonitriles in deep eutectic solvent under microwave irradiation. *RSC Advances* **2016**, *108*, 106160. [CrossRef]
- ⁹⁷ Jamil, A. K.; Muraza, O.; Al-Amer, A. M. Microwave-assisted solvothermal synthesis of ZSM-22 zeolite with controllable crystal

lengths. *Particuology* **2016**, *24*, 138. [\[CrossRef\]](#)

⁹⁸ Ye, H.; Cai, S.; Li, S.; He, X.; Li, W.; Li, Y.; Zhang, Y. One-pot microwave synthesis of

water-dispersible, high fluorescence silicon nanoparticles and their imaging applications in vitro and in vivo. *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 11631. [\[CrossRef\]](#)